Über die Wasserisotopen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin

von

Tsing-Lien Chang
aus Changshu, China

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1936
Tag der Promotion: 14. Oktober 1936

Jena 1936

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

388

Referenten: Prof. Dr. Max Bodenstein
Prof. Dr. Peter Adolf Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 5

1. Die Klassifikation der Wasserisotopen 7
2. Die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser 9
3. Das Dichte-Temperatur-Diagramm von leichtem und schwerem Wasser 16
4. Dampfdruck und Verdampfungswärme von schwerem Wasser . . 21
5. Dampfdruck, Siedepunkt und Verdampfungswärme von HDO und H_2O^{18} 28
6. Versuch einer Anreicherung der schwereren Wasserisotopen in gewöhnlichem Wasser durch fraktionierte Kristallisation 34
7. Über den Gehalt an HDO und H_2O^{18} in Regen und Schnee . . 38
8. Über die Verteilung der schwereren Wasserisotopen auf der Erde 41
9. Tabelle der physikalischen Konstanten von leichtem und schwerem Wasser 45

Zusammenfassung 48

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0076

Einleitung.

Trotz der zahlreichen Messungen über das schwere Wasser seit seiner Reindarstellung im Jahre 1933 sind immer noch einige wichtige physikalische Eigenschaften unbekannt oder zweifelhaft geblieben. Diese Dissertation enthält einige neue Beobachtungen, die die Lücke füllen und damit die Kenntnis über das schwere Wasser erweitern. Ferner sind einige neue Eigenschaften der anderen zwei nächst dem schweren Wasser D_2O wichtigsten Wasserisotopen, nämlich HDO und H_2O^{18}, teils berechnet und teils beobachtet worden. Es wird auch eine neue Theorie für die allgemeine Verteilung der Wasserisotopen in der Natur aufgestellt und, soweit bisher möglich, an der Erfahrung geprüft.

1. Die Klassifikation der Wasserisotopen.

Wegen der Existenz der drei Wasserstoffisotopen (H^1, H^2 und H^3) und drei Sauerstoffisotopen (O^{16}, O^{17} und O^{18}) gibt es 18 Kombinationen dieser zwei Elemente zur Bildung der verschiedenen Wasserisotopen. Ein System zur Klassifikation wird vorgeschlagen:

1. Klasse mit O^{16}

a) mit einfachem Wasserstoffisotop: $H_2^1O^{16}$ $H_2^2O^{16}$ $H_2^3O^{16}$
b) mit gemischt. Wasserstoffisotopen: $\overline{H^1H^2}O^{16}$ $\overline{H^1H^3}O^{16}$ $H^2H^3O^{16}$

2. Klasse mit O^{17}

a) mit einfachem Wasserstoffisotop: $H_2^1O^{17}$ $H_2^2O^{17}$ $H_2^3O^{17}$
b) mit gemischt. Wasserstoffisotopen: $H^1H^2O^{17}$ $H^1H^3O^{17}$ $H^2H^3O^{17}$

3. Klasse mit O^{18}

a) mit einfachem Wasserstoffisotop: $H_2^1O^{18}$ $H_2^2O^{18}$ $H_2^3O^{18}$
b) mit gemischt. Wasserstoffisotopen: $H^1H^2O^{18}$ $H^1H^3O^{18}$ $H^2H^3O^{18}$

Von den 18 Wasserisotopen sind bis jetzt nur die beiden in obiger Zusammenstellung unterstrichenen $H_2^1O^{16}$ und $H_2^2O^{16}$ in fast reinem Zustand bekannt. $H_2^1O^{16}$ wird als leichtes Wasser bezeichnet. Das in Natur vorkommende Wasser ist nach üblicher Reinigung nahezu reines $H_2^1O^{16}$. Die Hauptverunreinigungen darin sind 0,035% $H^1H^2O^{16}$, 0,2% $H_2^1O^{18}$ und 0,04% $H_2^1O^{17}$; die anderen 14 Wasserisotopen sind in noch unbedeutenderer Menge vorhanden. Diese Mischung wird als „gewöhnliches" Wasser bezeichnet. In dem reinsten, künstlich hergestellten leichten Wasser wurde bis jetzt die Verunreinigung an $H^1H^2O^{16}$ bis auf 0,0002% vermindert. Schweres Wasser ist künstlich hergestelltes $H_2^2O^{16}$. Die Hauptverunreinigungen dieses Wassers sind 0,2% $H_2^2O^{18}$, 0,04% $H_2^2O^{17}$ und eine Spur von $H^1H^2O^{16}$ je nach der Unvollkommenheit der elektrolytischen Trennung.

Die neun gemischten Wasserisotopen werden der Lage der sich zwischen den Isotopen stets einstellenden Gleichgewichte wegen überhaupt nicht in reiner Form dargestellt werden können. Von den neun in reiner Form darstellbaren Isotopen hat man außer dem leichten und schweren Wasser bisher nur Anreicherungen von $H_2^1O^{18}$ in $H_2^1O^{16}$ erhalten, ist aber von einer Reindarstellung dieser Isotopen noch weit entfernt. $H_2^1O^{18}$ sei als O^{18}-Wasser bezeichnet.

Zum praktischen Gebrauch empfiehlt es sich, gewöhnliches Wasser mit H_2O, leichtes Wasser mit $H_2^1O^{16}$, schweres Wasser (Deuteriumoxyd) mit D_2O und O^{18}-Wasser mit H_2O^{18} zu bezeichnen. Auch die Zusammensetzung der Mischungen von H_2O und D_2O, in denen sich immer HDO im Gleichgewicht befindet, ist annähernd bekannt. Die Gleichgewichtskonstante $(HDO)^2/(H_2O)(D_2O)$ beträgt 3,26 bei 25° und 3,40 bei 100°. Über die Lage der Gleichgewichtskonstanten der acht anderen gemischten Isotopen liegen bisher keine Angaben vor.

2. Die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur läßt sich leicht in feinen Kapillarröhrchen aus Quarzglas ausführen, die in einem zur Beobachtung der Röhrchen mit seitlichem Schlitz versehenen Metallblock langsam erhitzt bzw. abgekühlt werden. Mit dieser seit langem bekannten Mikromethode [1]) führte im vorigen Jahr auf Emichs Anregung hin Harand [2]) eine Neubestimmung der kritischen Temperatur des Wassers aus und fand hierbei Werte, die mit den besten vorliegenden Messungen, denen von Schröer [3]), gut übereinstimmten. Unter Benutzung des Schröerschen Wertes 374,2° für eine Lösung von 0,017% D_2O in H_2O kann man durch Differenzbestimmung nach obiger Methode die kritische Temperatur von D_2O ermitteln.

Dies geschah in folgender Weise. Es wurden Quarzkapillaren von etwa 0,3 mm Durchmesser und etwa 3 cm Länge teils mit Leitfähigkeitswasser, teils mit 98,6 Molproz. D_2O ($d_4^{20} = 1{,}1038$) oder 99,6 Molproz. D_2O ($d_4^{20} = 1{,}1049$), beide letzte bezogen von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvälstofaktieselskab Oslo, zu etwa ein Drittel gefüllt und beiderseitig abgeschmolzen. Als Grundlage für die Gehaltsbestimmung wurde der Mittelwert der drei im vorigen Jahr von verschiedenen Autoren [4]) durchgeführten Bestimmungen für die Dichte des schweren Wassers $d_4^{20} = 1{,}1053$ benutzt. Daß diese elektrolytisch hergestellten Präparate von schwerem Wasser nahezu den normalen Gehalt an O^{18} enthalten und daß während der elektrolytischen Darstellung keine größere als der Dichte 0,0001 entsprechende Anreicherung an O^{18} erfolgt, ist von Tronstad, Nordhagen und Brun [4]) durch die Verbrennung des Deuteriums mit normalem Sauerstoff und die Dichtebestimmung des so erhaltenen schweren Wassers erwiesen. Jedes Präparat wurde vor der Benutzung im Vakuum destilliert. Zur Herstellung einer

---

1) z. B: H. Rassow, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920) 117; E. H. Riesenfeld und M. G. Schwab, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 2095.

2) J. Harand, Mh. Chem. 65 (1935) 153.

3) E. Schröer, Z. physik. Chem. (A) 129 (1927) 79.

4) (a) $d_4^{20} = 1{,}1057$ nach P. W. Selwood, H. S. Taylor, J. A. Hipple jr. und W. Bleakney, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 642. (b) $d_4^{20} = 1{,}1051$ nach L. Tronstad, J. Nordhagen und J. Brun, Nature 136 (1935) 515. (c) $d_4^{20} = 1{,}1052$ nach G. Ogden, Nature 136 (1935) 912. Die unter (a) und (c) zitierten Dichten sind nach der Ausdehnung von D_2O [8]) umgerechnet.

Mischung bekannten Gehaltes ließ man eine bestimmte Anzahl Tropfen H_2O und D_2O aus Glaskapillaren bekannten Durchmessers ausfließen. Aus der Zahl der Tropfen, dem Durchmesser der Kapillaren, der bekannten Oberflächenspannung von H_2O und derjenigen von D_2O [5]) wurde das Gewichtsverhältnis der Mischung und daraus der Molenbruch von $D_2O/(H_2O + D_2O)$ berechnet. Bestimmt wurden die kritischen Temperaturen von H_2O, von drei verschiedenen Gemischen von H_2O und D_2O und von den beiden oben beschriebenen nahezu reinen D_2O-Präparaten.

Zur Beobachtung diente ein Messingzylinder von 5,5 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, der an einem Neusilberrohr befestigt war. Der Block hatte zwei Bohrungen, eine zur Aufnahme der Kapillare und eine zweite zur Aufnahme eines Quecksilberthermometers mit Argonfüllung. Ein seitlicher Schlitz von 2 mm Breite und 30 mm Höhe gestattete die Beobachtung der Kapillare. Der Block wurde elektrisch geheizt; der zur Beobachtung dienende seitliche Schlitz wurde durch zwei Glimmerplatten und die zur Aufnahme des Quarzröhrchen dienende Bohrung durch einen Messingstopfen verschlossen. Dadurch befand sich das Quarzröhrchen in einem allseitig abgeschlossenen Raume. Es erwies sich als bequemer, das Quarzröhrchen in einem Gestell in die Bohrung einzuführen. Dieses bestand aus einem Kupferdraht mit einer kleinen Bodenplatte, auf der das Quarzröhrchen ruhte, und einem Ring, der das Röhrchen oben umschloß. Der untere Teil des Thermometers wurde, soweit er nicht in den Messingblock hineinreichte, mit Asbestpapier umwickelt.

Es wurden abwechselnd die mit H_2O und die mit verschieden konzentriertem D_2O gefüllten Kapillaren gemessen und die Temperatur, bei der der Meniscus verschwindet und wieder auftritt, t_k, bestimmt. Die Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kritische Temperatur von H_2O-D_2O-Gemischen.

Molenbruch D_2O	0,00017	0,232	0,475	0,732	0,986	0,996
t_k von verschiedenen Röhrchen	360,1 360,1 360,2 359,9 360,1	359,6 359,3 359,3 359,2	358,9 358,5 358,9 358,8	357,9 358,0 358,0	357,3 357,5 357,6 357,5 357,4	357,4 357,5 357,8 357,4 357,5
Mittel	360,1	359,4	358,8	358,0	357,5	357,5
korr.	374,2	373,5	372,9	372,1	371,5	371,5

5) Siehe Kap. 9.

Die erste Zeile enthält den Molenbruch $D_2O/(H_2O + D_2O) = n$, die folgenden Zeilen enthalten die Thermometerablesungen für die Mitteltemperaturen t_k zwischen dem Verschwinden und dem Wiederauftreten des Meniscus. Jeder angegebene Wert ist ein Mittelwert aus mehreren Messungen an dem gleichen Röhrchen. Solche Röhrchen, bei denen der Flüssigkeitsfaden zu kurz oder zu lang ausfiel, was sich in einer zu tiefen Lage der scheinbaren kritischen Temperatur äußerte, wurden verworfen. In der vorletzten Zeile sind die Mittelwerte aus diesen Messungen gebildet, und in der letzten Zeile sind die Werte auf die kritische Temperatur von $H_2O = 374{,}2^0$ korrigiert. In Fig. 1 sind die gleichen Messungen

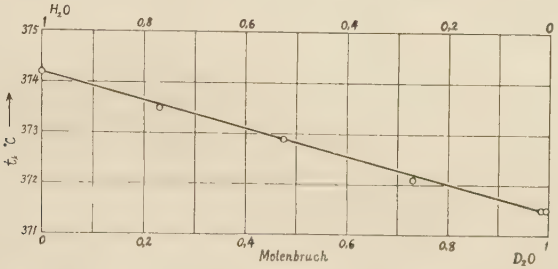

Fig 1. Kritische Temperatur der Gemische von leichtem und schwerem Wasser.

graphisch dargestellt. Sie liegen innerhalb der Meßfehler auf einer Geraden. Die Gleichung dieser Geraden ist

$$t_k = 374{,}2 - 2{,}7\ n.$$

Es ist unnötig, ein Quadratglied anzugeben, denn dieses Glied liegt schon innerhalb der Meßfehlergrenze, die etwa $\pm 0{,}2^0$ beträgt. Man kann also ebenso wie die Dichte, den Schmelzpunkt, den Brechungsindex, den Dampfdruck [6]), den Siedepunkt und die Viskosität, auch die kritische Temperatur von Mischungen von leichtem und schwerem Wasser sehr genau linear aus den Konstanten von H_2O und D_2O interpolieren.

H_2O und D_2O stehen immer mit HDO im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante $(HDO)^2/(H_2O)(D_2O)$ beträgt 3,26 bei 25^0 [7]). Die Einstellung dieses Gleichgewichts findet vermutlich sofort statt, denn die Austauschreaktion zwischen H- und D-ent-

6) L. Farkas, Naturw. 37 (1934) 623, 643.

7) B. Topley und H. Eyring, J. Chem. Physics 2 (1934) 217. Die Gleichgewichtskonstante gilt nicht nur für die Gasphase, sondern auch für die Flüssigkeit, da der Dampfdruck von HDO ungefähr in der geometrischen Mitte zwischen denen von H_2O und D_2O steht.

haltenden polaren Verbindungen läuft unmeßbar schnell [6]). Es bezieht sich also die oben aufgestellte Gleichung auf dieses Gleichgewicht, wobei die gesamte Menge D im Molenbruch $n = D_2O/(H_2O + D_2O)$ als D_2O gerechnet ist.

Daß die kritische Temperatur von D_2O gleich 371,5° um 2,7° tiefer liegt als die von H_2O, steht im Einklang mit den Dampfdruckmessungen von Lewis und MacDonald [8]). Extrapoliert man die von ihnen bis 110° gemessene Dampfdruckkurve von D_2O, so findet man, daß sie bei etwa 200° die von H_2O schneiden muß. Die genaue Lage des Schnittpunktes wurde zu 225° bestimmt (siehe Kap. 4). Bei 225° haben H_2O und D_2O den gleichen Dampfdruck 25,151 Atm. Oberhalb 225° hat also D_2O einen größeren Dampfdruck als H_2O.

Aus dem Verhältnis der Länge der Flüssigkeitsfüllung zur Gesamtlänge der Quarzkapillaren läßt sich nach einer ursprünglich von Centnerszwer [9]) angegebenen und nachher etwas vereinfachten [10]) Methode bei der Bestimmung der kritischen Temperatur gleichzeitig auch die kritische Dichte messen. Zur Bestimmung der kritischen Dichte von H_2O und D_2O nach dieser Methode dienten Quarzröhrchen mit einem sehr gleichmäßigen inneren Durchmesser von etwa 0,3 mm und einer Länge von etwa 28 mm. Die innere Länge dieser Röhrchen und die Länge des Wasserfadens in ihnen wurden mit Maßstab und Lupe auf 0,1 mm genau bestimmt. Aus der bekannten Dichte von H_2O und der Dichte von D_2O ($d_4^{25°} = 1{,}1053$) konnte dann die Dichte der Füllung, wenn das ganze Röhrchen mit Gas oder Flüssigkeit gefüllt war, berechnet werden. Bei diesen Messungen wurde, um die Rückkorrektur bei Temperaturen nahe der kritischen zu vermeiden, für die Dichte des 99,6 molprozentigen D_2O bei Zimmertemperatur die obige Dichte von reinem D_2O eingesetzt. Der hierdurch entstandene Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Hingegen mußten an den so gefundenen kritischen Dichten wegen der Luftfüllung der Kapillarröhrchen und der Wärmeausdehnung des Quarzes Korrekturen angebracht werden. Die Länge des Luftfadens nimmt im kritischen Gebiete infolge der Wärmeausdehnung der Luft etwas zu, infolge ihrer Kompression aber stark ab. Die Länge des Luftfadens beträgt dabei dann nur noch 1,0% ihrer ursprünglichen Größe. Der Inhalt des Quarzröhrchens nimmt infolge der Wärmeausdehnung des Quarzes um 1,7% zu. Diese Korrekturen sind an den in Tabelle 2 zusammengestellten Werten bereits angebracht.

8) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3057.

9) M. Centnerszwer, Z. physik. Chem. 49 (1904) 199.

10) E. H. Riesenfeld und M. G. Schwab, Z. Physik 11 (1922) 16.

Tabelle 2.

Kritische Dichte von H_2O und D_2O.

H_2O		D_2O	
Dichte	t_k korr.	Dichte	t_k korr.
0,157	364,0	0,158	356,7
0,244	373,1	0,159	356,8
0,271	374,0	0,271	370,2
0,288	374,0	0,281	370,7
0,317	374,0	0,282	370,7
0,322	374,3	0,299	371,2
0,329	374,2	0,311	371,3
0,343	374,2	0,326	371,5
0,344	374,2	0,328	371,4
0,354	374,2	0,352	371,5
0,392	373,9	0,365	371,4
0,398	373,7	0,382	371,5
0,402	373,4	0,389	371,5
0,409	372,9	0,403	371,6
0,410	373,4	0,418	371,3
0,440	371,8	0,425	371,2
0,478	367,2	0,438	370,8
0,481	366,5	0,443	370,6
0,490	365,4	0,477	369,1
0,491	365,4	0,533	364,0

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Es wurden sehr viele Röhrchen ganz verschieden hoch entweder mit H_2O oder mit D_2O gefüllt und zugeschmolzen. An diesen wurden dann die Temperaturen bestimmt, bei denen entweder der Meniscus verschwand und wieder auftrat, oder die letzte Flüssigkeitsmenge verdampfte und die erste sich kondensierte, oder endlich das ganze Röhrchen mit Flüssigkeit gefüllt war und das erste Gasbläschen auftrat. In Tabelle 2 sind die den Dichten entsprechenden Temperaturen angegeben. Jede Zahl ist die aus vielen Messungen gefundene Mitteltemperatur für ein Röhrchen, schon korrigiert auf die kritische Temperatur von H_2O $= 374{,}2^0$. Diese Werte sind in dem Dichte-Temperatur-Diagramm von Fig. 2 eingetragen, und die dem Gesetz von Cailletet und Mathias entsprechende gerade Mittellinie ist eingezeichnet. Die Kurven beziehen sich auf Temperaturen, die sehr nahe an der kritischen liegen. Für solche gilt bekanntlich das Gesetz der geraden Mittellinie sehr streng. Nach diesem Gesetz ergibt sich die kritische Dichte von H_2O 0,329 g/cm³ und für $D_2O = 0{,}363$ g/cm³. Der Fehler ist etwa $\pm 0{,}005$ g/cm³.

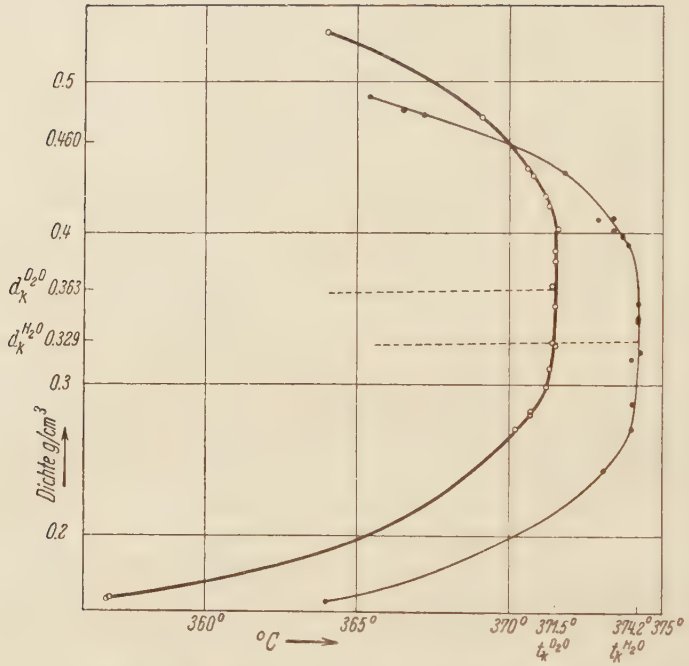

Fig. 2. Dichte-Temperatur-Diagramm von leichtem —●— und schwerem —o— Wasser in der Nähe des kritischen Punktes.

Aus der so ermittelten kritischen Temperatur und kritischen Dichte von D_2O läßt sich sein kritischer Druck nach dem quantentheoretischen Theorem von Byk [11]) nicht direkt berechnen. Denn für H_2O ergibt sich aus dem reduzierten Wirkungsquantum ($w = 0{,}0895$) der kritische Koeffizient zu 3,64, einem Wert, der um 17% unterhalb des aus den kritischen Daten gefundenen wahren Wertes $4{,}38_2$ liegt. Das kommt von dem starken Dipolmoment der H_2O-Molekeln im flüssigen und gasförmigen Zustand. Aus den Tabellen 3 und 4 der oben angeführten Bykschen Untersuchung geht aber hervor, daß die kritischen Koeffizienten ähnlicher Stoffe z. B. in homologen Reihen oder von Isomeren bis auf 1 bis 2% konstant sind. Man kann daher annehmen, daß auch die kritischen Koeffizienten von H_2O und D_2O in diesen Grenzen gleich sind, und kann aus dem für H_2O gefundenen kritischen Koeffizienten ($4{,}38_2$) und der kritischen Temperatur und Dichte von D_2O dessen

11) A. Byk, Ann. Physik (4) 66 (1921) 157.

kritischen Druck berechnen. Man erhält dann für den kritischen Druck von D_2O den Wert 218,6 Atm.

Will man die kritischen Daten von H_2O und D_2O miteinander vergleichen, so muß man zunächst aus den an H_2O ausgeführten Messungen den wahrscheinlichsten Wert für die kritischen Konstanten dieses Stoffes zu ermitteln suchen. Für die kritische Temperatur berechnet man nach Holborn und Baumann [12]) (H. u. B.) 374,3°; Schröer [3]) (Sch.) fand 374,20 ± 0,20° und Keyes und Smith [13]) (K. u. S.) gaben nach amerikanischen Messungen einen Wert von 374,11° an. Der wahrscheinlichste Wert ist $t_k = 374{,}2_0°$. Für den kritischen Druck ergibt sich aus den Untersuchungen von Holborn und Baumann der Wert 218,5$_3$ Atm. Keyes und Smith haben den Wert 218,53 Atm. aufgestellt. Der wahrscheinlichste Wert ist daher der von Holborn und Baumann gefundene. Die kritische Dichte kann man aus der von Davis [14]) (D.) gegebenen Formel durch Einsetzen des richtigen Wertes für die kritische Temperatur zu 0,322 g/cm³ berechnen. Keyes und Smith gaben hierfür 0,3240 g/cm³ an; Eck [15]) (E.) fand 0,328 ± 0,003 g/cm³ und aus den obigen Messungen (Ch.) ergibt sich 0,329 g/cm³. Da man der Angabe von Keyes und Smith ein größeres Gewicht beilegt, sieht man als den wahrscheinlichsten Wert 0,325 g/cm³. Alle diese Werte sind in Tabelle 3 zusammen- und denen von D_2O gegenübergestellt.

Die kritische Temperatur von D_2O liegt also um 2,7° tiefer als diejenige von H_2O. Die kritischen Drucke von H_2O und D_2O sind innerhalb der Fehlergrenze der obigen Berechnungen identisch und die kritische Dichte von D_2O ist um etwa ebensoviel, nämlich um rund 10% größer als die kritische Dichte von H_2O, wie die Dichte von flüssigem D_2O bei Zimmertemperatur größer ist als die von H_2O.

Tabelle 3.

Kritische Daten von H_2O und D_2O.

	t_k °C	p_k Atm.	d_k g/cm³
Einzelwerte für H_2O	374,3 (H. u. B.) 374,20 (Sch.) 374,11 (K. u. S.)	218,5$_3$ (H. u. B.) 218,53 (K. u. S.)	0,322 (D.) 0,3240 (K. u. S.) 0,328 (E.) 0,329 (Ch.)
Wahrscheinlichster Wert H_2O	$374{,}2_0$	218,5$_3$	0,325
Wahrscheinlichster Wert D_2O	371,5	218,6	0,363

12) L. Holborn und A. Baumann, Ann. Physik (4) 31 (1910) 945.

13) F. G. Keyes und L. B. Smith, Mechan. Engng. 53 (1931) 132.

14) H. N. Davis, Physic. Rev. 29 (1909) 81. Er kommt, da er die kritische Temperatur zu 365° annimmt, zu dem Werte 0,329 g/cm³.

15) Eck, Physik. Z. 36 (1935) 259.

3. Das Dichte-Temperatur-Diagramm von leichtem und schwerem Wasser.

Das Dichte-Temperatur-Diagramm von H_2O und D_2O in Fig. 2 von Kap. 2 zeigt nur das Verhalten der Dichte in der Nähe des kritischen Punktes. Da die Dichtewerte nur bis zur dritten Bruchstelle und die Temperaturwerte nur bis zur ersten Bruchstelle in dieser Figur angegeben sind und der Gehalt an anderen Wasserisotopen außer $H_2^1O^{16}$ bzw. D_2O^{16} diese Bruchstellen gar nicht beeinflussen kann, so können diese Werte auch für reines $H_2^1O^{16}$ bzw. D_2O^{16} gelten. Den Verlauf der Dichte-Kurve im ganzen Temperaturgebiet vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt überblickt man in der — freilich nur schematisierten — Fig. 3. In dieser sind an der Abszissen- und Ordinatenachse die Temperatur- und Dichtewerte eingeschrieben, wobei die neuesten und zuverlässigsten Daten benutzt wurden.

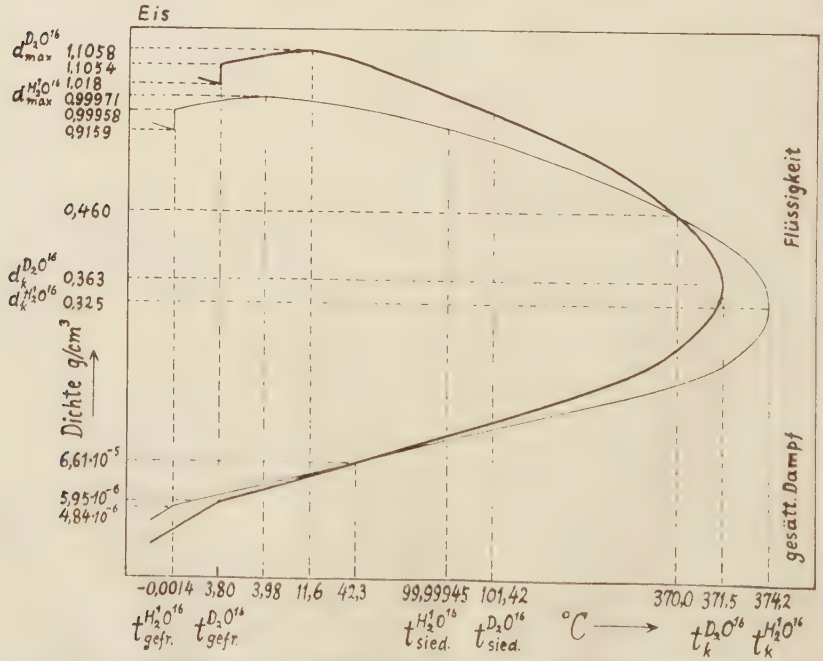

Fig. 3. Schematisiertes Dichte-Temperatur-Diagramm von leichtem – und schwerem —— Wasser.

Der Gefrierpunkt des leichten Wassers $H_2^1O^{16}$ wird aus dem des gewöhnlichen Wassers (0°) durch Korrekturen nach seinem Gehalt an 0,0347% HDO, 0,2% H_2O^{18} und 0,04% H_2O^{17} berechnet. Da der Gefrierpunkt von HDO 2,1°[1]) beträgt, so verursacht die Anwesenheit des 0,0347% HDO eine Gefrierpunktserhöhung von 0,00073°. Andererseits hat H_2O^{18} einen Gefrierpunkt von ca. 0,3° (Kap. 5); so verursacht 0,2% H_2O^{18} eine Gefrierpunktserhöhung von 0,0006°. Der Gehalt an 0,04% H_2O^{17} könnte einen 1/10 so großen Effekt wie der von 0,2% H_2O^{18} hervorgerufene ausüben. Er würde dann eine Gefrierpunktserhöhung von 0,00006° verursachen. Wenn diese drei Hauptverunreinigungen von dem leichten Wasser entfernt sind, muß reines $H_2^1O^{16}$ bei — 0,0014° frieren.

Die Temperatur des Dichtemaximums des gewöhnlichen Wassers wird nach den Messungen von Chappius und Thiessen, Scheel und Dieselhorst[2]) berechnet. Sie beträgt 3,98°. Da die Genauigkeit dieses Wertes ± 0,02° beträgt und die für die schwereren Wasserisotopen angebrachten Korrekturen erst in der dritten Bruchstelle erscheinen, so gilt diese Temperatur auch für das Dichtemaximum des leichten Wassers $H_2^1O^{16}$.

Ähnlich wie die Berechnung des Gefrierpunktes von $H_2^1O^{16}$ kann man aus dem Siedepunkt von H_2O (100°), HDO ($100{,}7_6$°) und H_2O^{18} ($100{,}1_3$°) (Kap. 5) den Siedepunkt von $H_2^1O^{16}$ ermitteln. Die Korrektur für 0,0347% HDO beträgt — 0,00026°, die für 0,2% H_2O^{18} — 0,00026° und die für 0,04% H_2O^{17} — 0,00003°. Also siedet reines $H_2^1O^{16}$ um 0,00055° tiefer als 100°, d. h. bei 99,99945°.

Die Dichte des gewöhnlichen Wassers bei seinem Dichtemaximum ist 1 g/ml als Standard fixiert. Da das gewöhnliche Wasser 18,3 γ HDO, 220 γ H_2O^{18} und 22 γ H_2O^{17} enthält, so hat das leichte Wasser beim Dichtemaximum eine Dichte von 0,99974 g/ml oder 0,99971 g/cm³. Hierin ist, wie üblich, der Dichteunterschied $1\ \gamma = 10^{-6}$ g/cm³.

Die Dichte beim Gefrierpunkt ist beim gewöhnlichen Wasser um 0,000132 g/cm³ kleiner als beim Dichtemaximum. Für $H_2^1O^{16}$ kann man den gleichen Unterschied annehmen, d. h. $d^{H_2^1O^{16}}_{\text{gefr.}} = 0{,}99958$ g/cm³.

Für die Dichte von $H_2^1O^{16}$-Eis beim Gefrierpunkt wird der Mittelwert des künstlichen Eises nach der Korrektur wegen des

1) V. K. La Mer und W. N. Baker, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2641.
2) International Critical Tables Bd. III S. 25 (1928).

Gehaltes an schwereren Wasserisotopen, nämlich 0,9159 g/cm³ [3]) benutzt. Dagegen ist die mittlere Dichte des natürlichen Eises um etwa 0,001 g/cm³ größer, wegen des Druckes während der Eisbildung.

Nach neuen Messungen ist die Dichte von D_2O bei 20°/4° gleich 1,1053 g/cm³ (siehe Kap. 2). Wenn man nach den Verunreinigungen von O^{18} und O^{17} korrigiert, hat D_2O^{16} eine Dichte von 1,1051 g/cm³ bei 20°/4°. Die Dichte von D_2O^{16} beim Dichtemaximum (11,6°) bzw. beim Gefrierpunkt (3,80°) wird nach der von Lewis und MacDonald [4]) gemessenen Ausdehnung des schweren Wassers berechnet: $d_{max}^{D_2O^{16}} = 1{,}1058$ g/cm³ und $d_{gefr.}^{D_2O^{16}} = 1{,}1054$ g/cm³.

Die Dichte von schwerem Eis beim Gefrierpunkt wird aus den von Megaw [5]) gemessenen Gitterkonstanten und andererseits aus der von Bridgman [6]) gemessenen Volumenänderung beim Tripelpunkt berechnet. Es ergeben sich 1,017 g/cm³ nach Megaw und 1,019 g/cm³ nach Bridgman. Also ist die Dichte von D_2O^{16}-Eis beim Gefrierpunkt gleich 1,018 g/cm³.

Die oben angebrachten Korrekturen sind noch einmal in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Konstante von H_2O^{17} ist annähernd um die Hälfte des Betrages, um den die Konstante von H_2O^{18} die von H_2O^{16} übersteigt, größer als die Konstante von H_2O^{16}.

Tabelle 4.

Korrekturen für die Daten von $H_2^1O^{16}$ und D_2O^{16}.

	Gefrierpunkt °C	Siedepunkt °C	Dichte beim Dichtemaximum g/cm³	Dichte beim Gefrierpunkt g/cm³
H_2O	0	100	0,999972	0,999840
D_2O	+ 3,80	101,42	1,1060	1,1056
HDO	+ 2,1	100,76	1,053	1,053
H_2O^{18}	(+ 0,3)	100,13	(1,11)	(1,11)
H_2^1O	— 0,00073	99,99974	0,999954	0,999822
H_2O^{16}	— 0,00066	99,99971	0,99973	0,99960
$H_2^1O^{16}$	— 0,0014	99,99945	0,99971	0,99958
D_2O^{16}	+ 3,80	101,42	1,1058	1,1054

3) H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. London (1934) 1207.

4) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3057.

5) H. D. Megaw, Nature 134 (1934) 900.

6) P. W. Bridgman, J. Chem. Physics 3 (1935) 597.

Wie das Diagramm in Fig. 3 zeigt, schneiden sich die Dichtekurven von $H_2^1O^{16}$ und D_2O^{16} zweimal. Der Schnittpunkt unterhalb der kritischen Temperatur, also in dem Gebiete, in dem beide Substanzen gasförmig sind, liegt bei $42{,}3^0$, entsprechend einer Dichte von $6{,}61 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. Diese Temperatur erhält man nach Tabelle 6 und Fig. 7 von Kap. 4. Der Effekt von 0,2% H_2O^{18} ist vernachlässigt, denn die Korrektur kommt erst in der zweiten Bruchstelle der Temperatur vor. Bei dieser Temperatur haben also die gesättigten Dämpfe von $H_2^1O^{16}$ und D_2O^{16} die gleiche Dichte. Der andere Schnittpunkt liegt bei $370{,}0^0$ und entspricht einer Dichte von 0,460 g/cm³. Siehe Fig. 2 von Kap. 2. Bei dieser nahe an der kritischen Temperatur gelegenen sind die Dichten von flüssigem $H_2^1O^{16}$ und D_2O^{16} gleich.

Da die Flüssigkeitsdichten, die Dampfdrucke, die Schmelzpunkte, die Siedepunkte, die Viskositäten, die Brechungsindexe und die kritischen Temperaturen von Mischungen aus H_2O und D_2O aus den Konstanten der beiden Komponenten fast genau durch lineare Interpolation berechnet werden können, so reicht die Kenntnis dieser beiden Dichte-Temperatur-Diagramme aus, auch die entsprechenden Diagramme für alle H_2O-D_2O-Gemische aufzustellen.

Da die Dichte und der Dampfdruck von HDO fast in der Mitte zwischen denen von H_2O und D_2O stehen (Kap. 5), schneidet die zwischen den H_2O- und D_2O-Kurven liegende HDO-Kurve die anderen fast bei denselben Temperaturen, wo diese zwei Kurven sich schneiden.

Die Dichte-Temperatur-Kurve von H_2O^{18} liegt wegen des im Verhältnis zum Dampfdruckunterschied (Kap. 5) größeren Unterschiedes zwischen den Molgewichten von H_2O^{16} und H_2O^{18} immer

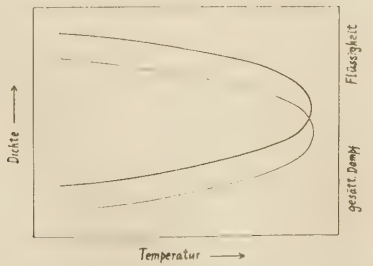

Fig. 4. Schematisiertes Dichte-Temperatur-Diagramm von H_2O ——— und H_2O^{18} ———

oberhalb der H_2O-Kurve bis nahe an den kritischen Punkt, wie Fig. 4 zeigt. Beide Kurven können sich daher nur einmal schneiden. Dieser Schnittpunkt muß so sehr in der Nähe des kritischen Punktes liegen, daß seine experimentelle Bestimmung sehr schwierig ist. Die Dichte von flüssigem H_2O^{18} bzw. seinem gesättigten Dampf sollte ungefähr 10% höher gegenüber der bei gleicher Temperatur entsprechenden Dichte von H_2O^{16} sein. Die kritische Dichte von H_2O^{18} übersteigt die von H_2O^{16} wahrscheinlich auch um diesen Betrag.

4. Dampfdruck und Verdampfungswärme von schwerem Wasser.

Lewis und MacDonald [1]) haben den Dampfdruck von gewöhnlichem und schwerem Wasser bei den Temperaturen von 20° bis 110° miteinander verglichen. Der Dampfdruckunterschied bei 100° beträgt nach ihnen 38,4 mm. Anderseits haben Bartholomé und Clusius [2]) den Dampfdruck von 99,7%igem schweren Wasser bei 0° (für D_2O-Eis) und beim Tripelpunkt gemessen. Oberhalb 110° liegen bisher keine Messungen vor.

In Kap. 2 wird mitgeteilt, daß die kritische Temperatur von D_2O um 2,7° tiefer als die von H_2O liegt. Daher vermutet man, daß sich die Dampfdruckkurven von H_2O und D_2O bei rund 200° schneiden müssen. Töpley und Eyring [3]) haben nach den Ergebnissen von Lewis und MacDonald folgende Gleichung für das Dampfdruckverhältnis für das Temperaturgebiet von 20° bis 90° aufgestellt:

$$\frac{p_{D_2O}}{p_{H_2O}} = 1{,}35\, e^{-\frac{259}{RT}}.$$

Sollte diese Gleichung bei höherer Temperatur noch gelten, so würde das Dampfdruckverhältnis bei 162° gleich 1 sein. Die Versuchsergebnisse von Lewis und MacDonald weichen aber bei 100° und 110° von den Berechnungen von Töpley und Eyring bereits nach der Seite ab, die vorauszusagen gestattet, daß der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven von H_2O und D_2O bei einer höheren Temperatur als 162° liegt.

Der Dampfdruckunterschied $p_{H_2O} - p_{D_2O}$ steigt mit zunehmender Temperatur in dem von Lewis und MacDonald untersuchten Gebiet an. Bei weiterem Anstieg der Temperatur muß er, wenn die obige Voraussage richtig war, erst ein Maximum erreichen und dann gleich null werden. In dieser Arbeit werden die Lage des Maximumpunktes und die des Nullwertes der Dampfdruckdifferenz festgestellt.

Für diese Messungen wurde ein Quarzapparat (Fig. 5) benutzt. Zwei Röhren von 6 cm Länge und 4 mm Innendurchmesser wurden mit einem U-Rohr (Manometer) von 20 cm Höhe und

1) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3057.
2) E. Bartholomé und K. Clusius, Z. physikal. Chem. (B) 28 (1935) 167.
3) B. Töpley und H. Eyring, J. Chem. Physics, 2 (1934) 227.

Fig. 5. Apparat zur Messung des Dampfdruckunterschiedes zwischen gewöhnlichem und schwerem Wasser.

2 mm Innendurchmesser verbunden. Die Höhe des Manometers war deshalb so gewählt worden, da man vorher geschätzt hatte, daß der maximale Dampfdruckunterschied etwa 8 cm betragen würde. Ein solcher sehr kleiner Apparat wurde für zweckmäßig gehalten, da er den Druck von ca. 30 Atm. sicher aushält. Das U-Rohr wurde mit Quecksilber bis zu einer Höhe von 10 cm und die beiden Röhren wurden mit Leitfähigkeitswasser bzw. 99,6 molprozentigem D_2O (d^{25}_4 1,1049) gefüllt. Man stellte den ganzen Apparat in ein Eisbad, evakuierte ihn längere Zeit mit einer Ölpumpe und schmolz ihn, als er voraussichtlich luftleer war, ab, so daß im Innern nur der Druck des Quecksilbers und der zwei durch das Quecksilber getrennten Wasserisotopen herrschte.

Ein Gefäß aus Jenaer Glas von 9 cm Durchmesser und 35 cm Höhe wurde mit Paraffinöl gefüllt und diente als Thermostat. Es wurde elektrisch geheizt und gerührt. Hinter dem Manometer stand eine auf Milchglas eingebrannte Skala, die in Millimeter eingeteilt

war und den Druck auf 0,1 mm abzulesen ermöglichte. Es wurden 5 kleine mit Standardthermometern geeichte Thermometer je für 50 Grade in Intervallen von 0° bis 250° benutzt. Der Quarzapparat ruhte auf einem Messinggestell, das gleichzeitig Skala und Thermometer hielt. Wenn man das Haltegestell so stellte, daß der Apparat nicht ganz ruhig stand, sondern kleine Schwingungen ausführte, dann stellte sich das Quecksilber im Manometer viel schneller ein. Nach 20 Minuten wurde dann der Druck konstant.

Mit diesem Apparat wurden die Dampfdrucke von leichtem und schwerem Wasser von 20° bis 230° miteinander verglichen. Die Messungen in den einzelnen Temperaturgebieten wurden verschiedene Male wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zu-

Tabelle 5.

Dampfdruckunterschied zwischen H_2O und D_2O.

Temperatur °C	$p_{H_2O}-p_{D_2O}$ mm	Temperatur °C	$p_{H_2O}-p_{D_2O}$ mm
21,8	2,5	164,0	82,6
29,4	3,6	167,2	81,7
35,4	4,4	167,6	83,6
40,9	5,6	170,1	82,5
45,2	6,7	171,1	82,0
50,8	8,1	172,3	81,5
62,0	12,9	174,5	82,3
70,0	16,2	178,2	79,9
74,1	18,5	178,6	80,9
76,6	20,1	179,2	82,9
80,9	23,3	183,8	75,8
87,1	27,2	186,8	77,8
93,3	32,4	189,0	76,1
96,2	34,5	190,2	74,0
97,5	35,7	194,2	64,9
99,5	36,8	195,7	69,4
100,6	38,8	200,4	58,2
107,5	43,9	204,5	52,4
114,0	49,7	206,0	55,4
116,5	52,3	211,7	37,0
119,6	54,7	214,2	35,5
125,3	59,8	219,5	17,5
131,4	64,8	220,7	13,2
139,5	70,9	221,6	12,2
140,8	71,8	224,7	3,6
150,1	77,4	229,1	— 14,9
151,0	78,2	231,1	— 13,5
160,1	81,4	232,6	— 32,4
163,0	81,8		

sammengestellt, in der der Dampfdruckunterschied $p_{H_2O} - p_{D_2O}$ schon auf 100%iges D_2O korrigiert und die Manometerkorrektur angebracht wurde. Hierdurch ersieht man, daß dieser Unterschied mit zunehmender Temperatur zuerst wächst, dann nach einem Maximum sich vermindert, durch den Nullpunkt geht und schließlich negativ wird. Diese Daten sind in Fig. 6 eingezeichnet. Der maximale Dampfdruckunterschied liegt bei 170° und sein Betrag ist 82,6 mm. Der Dampfdruckunterschied ist bei 225° gleich Null. Also hat D_2O oberhalb 225° einen größeren Dampfdruck als H_2O. Die Genauigkeit dieser beiden Temperaturwerte ist etwa $\pm 1°$ und die des maximalen Dampfdruckunterschiedes etwa ± 2 mm.

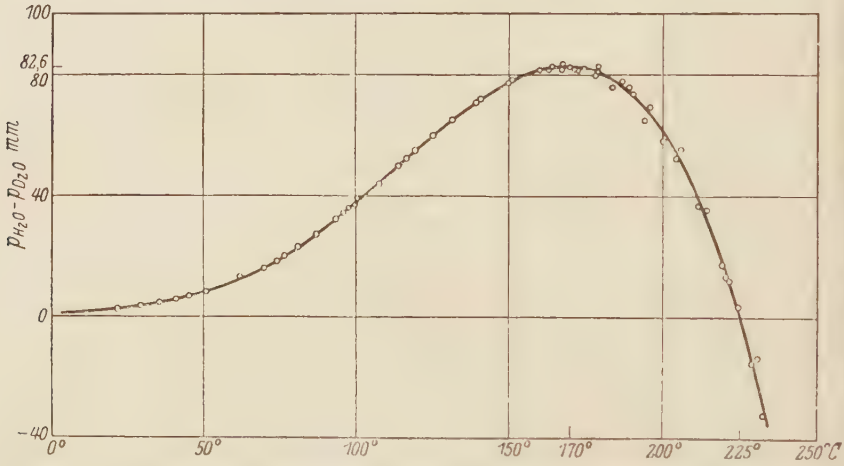

Fig. 6. Der Dampfdruckunterschied zwischen leichtem und schwerem Wasser.

Mit diesen Ergebnissen wurde Tabelle 6 aufgestellt. Diese Tabelle gibt die Dampfdruckwerte für je 10 Grade von 10° bis 230° und auch bei dem Tripelpunkt und kritischen Punkt von D_2O. Die dritte Reihe zeigt den gemessenen Dampfdruckunterschied in Millimetern. Der Wert bei 3,8° ist den Messungen von Bartholomé und Clusius entnommen. Der Wert bei der kritischen Temperatur von D_2O (371,5°) wurde aus dem kritischen Druck von D_2O (218,6 Atm.) und dem Dampfdruck von H_2O bei gleicher Temperatur berechnet.

In der zweiten Reihe steht der Dampfdruck von H_2O in Atmosphären [4]). Der Dampfdruck von D_2O steht in Reihe 4. Das Dampf-

4) International Critical Tables, III 211 (1928); F. G. Keyes und L. B. Smith, Mechan. Engng. 53 (1931) 132.

Tabelle 6.
Dampfdruck von H_2O und D_2O.

Temperatur °C	p_{H_2O} Atm.	$p_{H_2O} - p_{D_2O}$ mm	p_{D_2O} Atm.	p_{D_2O} / p_{H_2O}
3,8	0,007915	0,96	0,00666	0,841
10	0,01212	1,3	0,01035	0,854
20	0,02307	2,3	0,02009	0,871
30	0,04187	3.7	0,03705	0,885
40	0,07279	5,7	0,06529	0,897
50	0,1217	8,5	0,1105	0,908
60	0,1966	12,2	0,1805	0,918
70	0,3075	17,1	0,2850	0,927
80	0,4672	23,1	0,4368	0,935
90	0,6918	30,0	0,6523	0,943
100	1,0000	37,8	0,9503	0,9503
110	1,4139	46,5	1,3527	0,9567
120	1,9595	55,2	1,8869	0,9629
130	2,6662	63,6	2,5825	0,9686
140	3,5669	71,1	3,4733	0,9738
150	4,6982	77,2	4,5966	0,9784
160	6,1003	81,3	5,9933	0,9825
170	7,8169	82,6	7,7082	0,9861
180	9,8949	80,3	9,7892	0,9893
190	12,385	73,5	12,288	0,9922
200	15,341	61,3	15,260	0,9947
210	18,819	42,6	18,763	0,9970
220	22,881	16,5	22,859	0,9990
225	25,151	0,0	25,151	1,0000
230	27,591	— 18,1	27,615	1,0009
371,5	211,615	— 5309	218,6	1,033

druckverhältnis p_{D_2O} / p_{H_2O} sieht man in Reihe 5. Der Dampfdruck von D_2O wächst also gegenüber dem von H_2O von seinem Tripelpunkt (3,8°) mit einem Verhältnis 0,841:1 bis zu seinem kritischen Punkt (371,5°) mit einem Verhältnis 1,033:1. Wie Fig. 7 zeigt, wächst das Dampfdruckverhältnis p_{D_2O} / p_{H_2O} mit zunehmender Temperatur regelmäßig mindestens bis 230°. Daher weisen der maximale Dampfdruckunterschied bei 170° und der gleiche Dampfdruck bei 225° nicht auf Umwandlungen hin, sondern sind mathematische Zufälligkeiten.

Da das Dampfdruckverhältnis beim kritischen Punkt von D_2O (1,033) höher liegt als der Wert, der sich aus der Extrapolation der bis 230° reichenden Beobachtungen ergibt (etwa $1{,}01_5$), muß man folgern, daß in der Nähe des kritischen Punktes das Dampfdruckverhältnis stark ansteigt; denn die Abweichungen vom Gas-

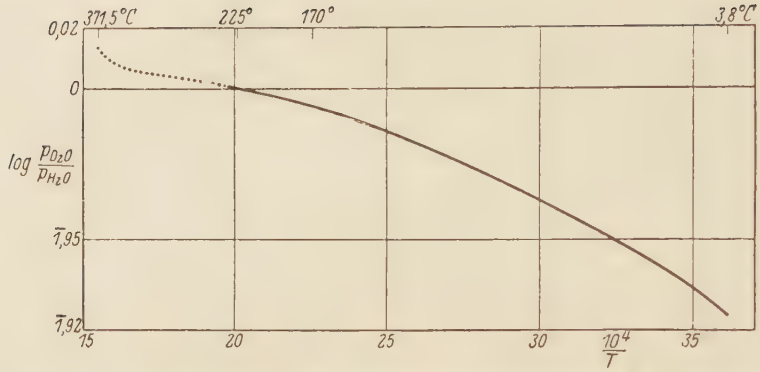

Fig. 7. Der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

gesetz sind groß, und zwar verschieden in Fällen von H_2O und D_2O.

In Fig. 7 ist der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses p_{D_2O}/p_{H_2O} als Ordinate gegen die reziproke absolute Temperatur als Abszisse eingezeichnet. Die Neigung der Kurve nimmt mit steigender Temperatur ab, d. h. die Differenz zwischen den Verdampfungswärmen von H_2O und D_2O wird kleiner bei höherer Temperatur.

In Tabelle 7 sind die Verdampfungswärmen von H_2O und D_2O von 3,8° bis 230° einander gegenübergestellt. Die in Reihe 2 stehende Verdampfungswärme von H_2O sind Werte nach Osborne, Stimson und Fiock[5]). Der Unterschied der Verdampfungswärmen $\lambda_{D_2O} - \lambda_{H_2O}$ (Reihe 3) wurde aus der Kurve der Fig. 7 berechnet. Reihe 4 stellt die Verdampfungswärme von D_2O dar. Hieraus ersieht man, daß die Verdampfungswärme von D_2O immer größer als die von H_2O ist. Aber der Unterschied wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Bei 230° beträgt er ca. 1/5 von dem bei 3,8°, während das Verhältnis der Verdampfungswärmen $\lambda_{D_2O}/\lambda_{H_2O}$ bei 3,8° gleich 1,038 und bei 230° gleich 1,011 ist.

Der Wert der Verdampfungswärme von D_2O bei seinem Tripelpunkt 3,8° beträgt nach den Messungen von Bartholomé und Clusius[2]) 11,109 kcal. Daraus berechnet man $\lambda_{D_2O} - \lambda_{H_2O} = 406$ cal bei 3,8°. Demgegenüber haben Lewis und MacDonald und Töpley

5) N. S. Osborne, H. F. Stimson und F. F. Fiock, Physikalisch-Chemische Tabellen, Erg.-Bd. II b, S. 1484 (1931).

Tabelle 7.

Verdampfungswärme von H_2O und D_2O.

Temperatur °C	λ_{H_2O} kcal/Mol	$\lambda_{D_2O} - \lambda_{H_2O}$ cal/Mol	λ_{D_2O} kcal/Mol	$\frac{\lambda_{D_2O}}{\lambda_{H_2O}}$
3,8	10,703	406	11,109	1,038
10	10,645	360	11,005	1,034
20	10,550	325	10,875	1,031
30	10,453	300	10,753	1,029
40	10,355	280	10,635	1,027
50	10,255	262	10,517	1,026
60	10,152	245	10,397	1,024
70	10,048	232	10,280	1,023
80	9,941	220	10,161	1,022
90	9,831	210	10,041	1,021
100	9,719	200	9,919	1,021
110	9,603	191	9,794	1,020
120	9,484	183	9,667	1,019
130	9,361	174	9,535	1,019
140	9,233	165	9,398	1,018
150	9,101	156	9,257	1,017
160	8,964	148	9,112	1,017
170	8,821	139	8,960	1,016
180	8,672	130	8,802	1,015
190	8,516	121	8,637	1,014
200	8,353	112	8,465	1,013
210	8,181	104	8,285	1,013
220	7,999	95	8,094	1,012
230	7,808	86	7,894	1,011

und Eyring behauptet, daß die Kurve der Fig. 7 von 20° bis 90° eine Gerade sei und daraus den Unterschied der Verdampfungswärmen $\lambda_{D_2O} - \lambda_{H_2O}$ zu 259 cal berechnet; also wäre er konstant in diesem Temperaturgebiet. Da die obige Untersuchung zeigt, daß in dem Temperaturgebiet von Zimmertemperatur bis 230° der Unterschied der Verdampfungswärmen stets abnimmt, erscheint es als unwahrscheinlich, daß er in dem Gebiet zwischen 20° und 90° konstant sei. Ferner müßte, wenn man in der dritten Reihe der Tabelle 7 von 20° bis 90° den Lewisschen Wert 259 cal für den Unterschied der Verdampfungswärme benützte, das Verhältnis der Verdampfungswärmen $\lambda_{D_2O} / \lambda_{H_2O}$ (Reihe 5 von oben nach unten) erst abnehmen, dann zunehmen und wieder abnehmen, was höchst unwahrscheinlich ist.

5. Dampfdruck, Siedepunkt und Verdampfungswärme von HDO und H_2O^{18}.

Während die wichtigen physikalischen Konstanten von D_2O wohl bekannt sind, kennt man die von HDO und H_2O^{18} noch wenig. Bei HDO liegt dies daran, daß dieser Stoff niemals rein erhalten werden kann, sondern immer mit H_2O und D_2O im Gleichgewicht steht. Bei 25° ist der Wert der Gleichgewichtskonstante $(HDO)^2/(H_2O)(D_2O) = 3{,}26$ [1]). H_2O^{18} konnte wegen der ungünstigen Trennungsfaktoren von H_2O^{16} und H_2O^{18} bei der Elektrolyse [2]), Verdampfung [3]) und dem Austauschgleichgewicht [4]) noch nicht in bedeutender Konzentration dargestellt werden. Wahl und Urey [3]) destillierten 1%iges HDO, das mit wenig angereichertem H_2O^{18} durch Elektrolyse dargestellt wurde. Durch Analyse des Destillationsrückstands auf Anreicherung von HDO und H_2O^{18} und mit Hilfe der Rayleighschen Formel für die Destillation ermittelten die Autoren den Dampfdruck von HDO und H_2O^{18} für vier untersuchte Temperaturen zwischen 11,25° und 46,35°. Sie extrapolierten ihre Ergebnisse bis 100°. Ihre Werte für den Dampfdruck von HDO stehen nahezu in der Mitte zwischen den Dampfdruckwerten von H_2O und D_2O. Das Dampfdruckverhältnis $p_{H_2O} / p_{H_2O^{18}}$ bei 100° beträgt, wie Wahl und Urey durch Extrapolation berechneten, 1,003. Dagegen berechnet sich nach dem Versuch von Lewis und Cornish [5]) der Wert von $p_{H_2O} / p_{H_2O^{18}}$ zu zwischen 1,004 und 1,006, also wahrscheinlich zu 1,005. Es wird angenommen, daß ein weiterer Versuch über den Dampfdruck von H_2O^{18}, und zwar besonders bei 100° nötig ist, um den Siedepunkt und die Verdampfungswärme von H_2O^{18} mit einiger Sicherheit berechnen zu können.

Als Ausgangsmaterial wurde das Scheringsche destillierte Wasser gebraucht, dessen HDO-Gehalt gleich 18,3 γ, also 0,0347% bekannt ist [6]). Der durch die Anwesenheit von H_2O^{18} in gewöhn-

1) B. Töpley und H. Eyring, J. Chem. Physics 2 (1934) 217.

2) (a) P. W. Selwood, H. S. Taylor, J. A. Hipple jr. und W. Bleakney, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 642; (b) G. Ogden, Nature 136 (1935) 912. Daselbst werden andere Arbeiten zitiert.

3) M. H. Wahl und H. C. Urey, J. Chem. Physics 3 (1935) 411.

4) H. C. Urey und L. J. Greiff, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 321; L. A. Webster, M. A. Wahl und H. C. Urey, J. Chem. Physics 3 (1935) 129.

5) G. N. Lewis und R. Cornish, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 2616.

6) H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 484; A. J. Edwards, R. P. Bell und J. H. Wolfenden, Nature 135 (1935) 793; L. Tronstad, J. Nordhagen und J. Brun, Nature 136 (1935) 515; (a) E. H. Riesenfeld und M. Tobiank, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1962.

lichem Wasser gegenüber $H_2^1O^{16}$ bewirkte Dichtezuwachs läßt sich berechnen aus dem mittleren Wert der Häufigkeit von O^{18} in Vergleich mit O^{16}, nämlich $1:500 \pm 10$ [2a]) und der Annahme, daß die Dichte von H_2O^{18} bei Zimmertemperatur ungefähr 1,11 g/cm³ beträgt. Dann beträgt der durch die Anwesenheit von H_2O^{18} bei Zimmertemperatur verursachte Dichtezuwachs des gewöhnlichen Wassers gegenüber H_2O^{16} +220 γ. O^{17} beträgt ca. 1/5 der Häufigkeit in Vergleich mit O^{18}. Die Dichte des reinen H_2O^{17} ist vermutlich gleich ca. $1{,}05_5$ g/cm³ bei Zimmertemperatur, so bewirkt die Anwesenheit dieses Isotops in gewöhnlichem Wasser einen Dichtezuwachs von 22 γ. Solches Wasser wurde bei 65° bzw. 80° im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe destilliert. Das Wasserbad wurde mit einer Flamme so reguliert, daß das Wasser im Destillationskolben eine ziemlich konstante Temperatur hatte. Zwei weitere Mengen des gleichen Wassers wurden bei 100° mit starker Flamme schnell fortdestilliert. Das Anfangsvolumen betrug einige Liter und der Rückstand etwa 20 cm³. Der Rückstand wurde mit einem Tropfen konzentrierter Lauge und einem Kristall von Kaliumpermanganat durch Destillation gereinigt. Zur Bestimmung der gesamten Anreicherung an HDO und H_2O^{18} mit einem Pyrexglasschwimmer [6a]) wurde das Präparat frisch mit einem Tropfen verdünnten Kaliumpermanganats in das Pyrexrohr hineindestilliert.

Um die Anreicherungen an HDO und H_2O^{18} getrennt ermitteln zu können, wurde das angereicherte HDO durch Durchleitung von trockenem Schwefelwasserstoff entfernt. Kontrollversuche mit HDO-haltigem Wasser hatten gezeigt, daß in 20 cm³ die Dichtezunahme von 10,5 γ gegenüber dem Scheringschen destillierten Wasser durch Hindurchleiten von 60 l Schwefelwasserstoff bis auf 2,1 γ und durch Hindurchleiten von weiteren 60 l H_2S bis auf 1,0 γ herabgesetzt wurde. Es wurde nun ca. 130 l H_2S durch je ca. 15 cm³ der Präparate hindurchgeleitet, die durch Destillation des Scheringschen destillierten Wassers bei 65°, 80° und 100° dargestellt waren, und wieder der Dichteunterschied gegenüber dem ursprünglichen Wasser gemessen, der jetzt nur noch von der Anreicherung an H_2O^{18} herrühren konnte. Hierbei wurde von dem gemessenen Dichteunterschied 1,0 γ abgezogen, da, wie die Kontrollversuche gezeigt hatten, nach der Behandlung mit H_2S immer noch ein Dichtezuwachs von 1,0 γ zurückbleibt. Der Gehalt von 22 γ H_2O^{17} verursachte, unter der Annahme, daß sein Dampfdruck in der Mitte zwischen denen von H_2O und H_2O^{18} steht, einen um 5% zu hohen Dichtezuwachs in der so berechneten Anreicherung. Diese Korrektur wurde angebracht. Aus der Differenz zwischen dem Dichteunterschied vor und nach der Behandlung mit H_2S wurde der Gehalt des Wassers an HDO berechnet.

Mit Hilfe der für kleine Konzentrationen streng geltenden Rayleighschen Destillationsformel:

$$\frac{p_{HDO}}{p_{H_2O}} = 1 - \frac{\log\left(\frac{c}{c_0}\right)_{HDO}}{\log\frac{v_0}{v}} \text{ und } \frac{p_{H_2O^{18}}}{p_{H_2O}} = 1 - \frac{\log\left(\frac{c}{c_0}\right)_{H_2O^{18}}}{\log\frac{v_0}{v}},$$

wo p die Dampfdrucke, c_0 und c die Anfangs- und Schlußkonzentrationen und v_0 und v das Anfangsvolumen und das eingeengte Volumen sind, kann man das Dampfdruckverhältnis für HDO und H_2O^{18} bei den untersuchten Temperaturen berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Dampfdruck von HDO und H_2O^{18}.

Temperatur °C	$\frac{v_0}{v}$	HDO Anreicherung γ	$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{HDO}$	$\frac{p_{HDO}}{p_{H_2O}}$	H_2O^{18} Anreicherung γ	$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{H_2O^{18}}$	$\frac{p_{H_2O^{18}}}{p_{H_2O}}$
65	120				5,8	1,026	0,9946
80	225				6,0	1,027	0,9951
100	395	3,2	1,175	0,9730	5,7	1,026	0,9957
100	555	3,3	1,180	0,9738	6,8	1,031	0,9952

Die gefundenen Werte der Dampfdruckverhältnisse wurden zusammen mit den von Wahl und Urey [3]) gemessenen Werten bei niedrigeren Temperaturen und dem Wert von Lewis und Cornish für H_2O^{18} bei 100° in Fig. 8 und 9 eingezeichnet. Die Kurve für HDO in Fig. 8 stellt die Funktion

$$\frac{p_{HDO}}{p_{H_2O}} = 1{,}16\, e^{-\frac{130}{RT}}$$

dar. Dies ist die geometrische Mitte [1]) zwischen der Einheit und der von Lewis und MacDonald [7]) und Töpley und Eyring [1]) für das Verhältnis der Dampfdrucke von D_2O und H_2O vorgeschlagenen Funktion, nämlich

$$\frac{p_{D_2O}}{p_{H_2O}} = 1{,}35\, e^{-\frac{259}{RT}}.$$

7) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3057.

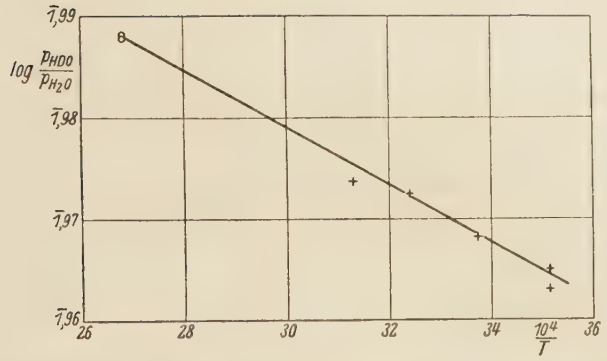

Fig. 8. Der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses p_{HDO}/p_{H_2O} als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.
+ nach Wahl und Urey ○ nach Chang.

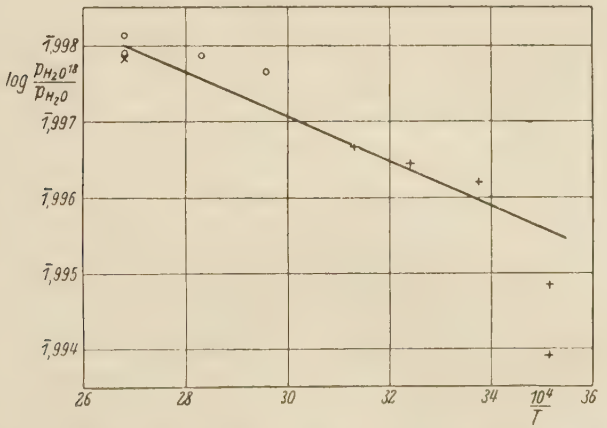

Fig. 9. Der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses $p_{H_2O^{18}}/p_{H_2O}$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.
⁄ nach Lewis und Cornish + nach Wahl und Urey ○ nach Chang.

Fig. 9 zeigt die empirische Kurve für H_2O^{18}. Das Dampfdruckverhältnis von H_2O^{18} und H_2O wird durch die Funktion

$$\frac{p_{H_2O^{18}}}{p_{H_2O}} = 1{,}013\, e^{-\frac{13}{RT}}$$

dargestellt.

Alle drei Formeln gelten nur als die erste Annäherung in dem Temperaturgebiet zwischen Schmelz- und Siedepunkt. In Wirklichkeit sollen die Kurven von Fig. 8 und 9 konkav gegen die Abszisse laufen, da der Unterschied der Verdampfungswärme $\lambda_{HDO} - \lambda_{H_2O}$ bzw. $\lambda_{H_2O^{18}} - \lambda_{H_2O}$ nicht konstant ist, sondern mit ansteigender Temperatur abnimmt. Vergleiche Kap. 4.

Aus diesen zwei Kurven berechnet sich das Dampfdruckverhältnis bei 100° von $p_{HDO} / p_{H_2O} = 0{,}9733$ und von $p_{H_2O^{18}} / p_{H_2O} = 0{,}9954$. Es ergibt sich der Dampfdruck von HDO bei 100° zu $739{,}7_1$ mm und der von H_2O^{18} bei 100° zu $756{,}5_0$ mm. Durch Extrapolation berechnet sich daraus der Siedepunkt von HDO zu $100{,}7_6$° und der Siedepunkt von H_2O^{18} zu $100{,}1_3$°.

Aus den Exponenten der Formeln der Dampfdruckverhältnisse ersieht man, daß die Verdampfungswärme von HDO durchschnittlich um 130 cal/Mol und die von H_2O^{18} durchschnittlich um 13 cal/Mol größer als die jeder Temperatur zwischen Schmelz- und Siedepunkt entsprechende Verdampfungswärme von H_2O ist.

Der Vergleich der Unterschiede im Dampfdruck, Siedepunkt und Verdampfungswärme des Wassers, der einmal durch den Ersatz eines O^{16} durch O^{18} und ein andermal durch den Ersatz eines H durch D hervorgerufen wird, gibt eine gute Vorstellung von dem Effekt des relativen Massenunterschiedes der Isotopen. Die Eigenschaften von H_2O^{16}, HDO^{16} und H_2O^{18} werden in Tabelle 9 zusammengestellt und die relativen Abweichungen angegeben. Hierdurch ersieht man, daß die durch den Ersatz eines O^{16} durch O^{18} hervorgerufene Abweichung nur 10 bis 17% von der durch den Ersatz eines H durch D hervorgerufenen beträgt.

Wenn man annimmt, daß der Ersatz von O^{16} durch O^{18} die Eigenschaften von H_2O^{16}, HDO^{16} und D_2O^{16} etwa in gleicher Weise ändert, so kann man in erster Annäherung die Eigenschaften der O^{18}-haltigen Wasserisotopen aus denen der entsprechenden O^{16}-haltigen und obigen Differenzen additiv berechnen. So ergibt sich der Siedepunkt von D_2O^{18} zu $101{,}5_5$° und der Siedepunkt von HDO^{18} zu $100{,}8_9$°.

Die bisher bekannten physikalischen Konstanten von HDO liegen im allgemeinen sehr genau in der Mitte zwischen denen von H_2O und D_2O. Eine beträchtliche Abweichung zeigt der Schmelzpunkt von HDO, nämlich 2,1° [8]). Der von D_2O ist 3,80°.

Die einzige bisher gemessene Eigenschaft von H_2O^{18} außer den oben beschriebenen ist der Brechungsindex. Lewis und Luton [9])

8) V. K. La Mer und W. N. Baker, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2642.
9) G. N. Lewis und D. B. Luton jr., J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 5061.

Tabelle 9.

Abweichung der Eigenschaften von H_2O durch isotopen Ersatz — der Effekt von D gegenüber dem von O^{18}.

Wasserisotop	H_2O^{16}	HDO^{16}	H_2O^{18}
Siedepunkt °C	100,00	$100,7_6$	$100,1_3$
relative Abweichung von H_2O^{18} gegenüber HDO^{16}			17 %
Dampfdruck mm bei 20°	17,535	$16,2_7$	$17,3_7$
prozentische Abweichung gegenüber H_2O^{16}		— 7,2 %	— 0,94 %
relative Abweichung von H_2O^{18} gegenüber HDO^{16}			13 %
Dampfdruck mm bei 100°	760,00	$739,7_1$	$756,5_0$
prozentische Abweichung gegenüber H_2O^{16}		— 2,7 %	— 0,46 %
relative Abweichung von H_2O^{18} gegenüber HDO^{16}			17 %
Verdampfungswärme cal/Mol beim Siedepunkt	9719	9849	9732
prozentische Abweichung gegenüber H_2O^{16}		+ 1,3 %	+ 0,13 %
relative Abweichung von H_2O^{18} gegenüber HDO^{16}			10 %

finden den Brechungsindex von H_2O^{18} um 0,0008 größer als der von H_2O. Der von Gilfillan [10]) zur Erklärung der Abweichung seiner Messungen von dem erwarteten Ergebnis berechnete Schmelzpunkt von H_2O^{18} gleich — 0,1° ist falsch. Aus dem Verhalten von H_2O^{18}, wie es sich im Dampfdruck zeigt, geht hervor, daß der Schmelzpunkt von H_2O^{18} wahrscheinlich bei etwa + 0,3° liegt. Gilfillan schließt auf einen unter 0° liegenden Schmelzpunkt daraus, daß er eine kleinere isotope Anreicherung fand, als er nach seiner Berechnung erwartet hatte. Selbst wenn seine Berechnung richtig wäre — man muß dies bestreiten —, wäre die weit einleuchtendere Erklärung dieses Befundes die, daß der isotope Austausch zwischen fester und flüssiger Phase einen Teil der Anreicherung wieder ausgeglichen hat.

10) E. S. Gilfillan jr., J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2201.

6. Versuch einer Anreicherung der schwereren Wasserisotopen in gewöhnlichem Wasser durch fraktionierte Kristallisation.

Da die Schmelzpunkte von H_2O (0°), HDO (2,1°)[1]) und D_2O (3,8°) um mehrere Grade auseinander liegen, so könnte es möglich sein, durch fraktionierte Kristallisation eine Anreicherung von HDO und D_2O in der Kristallphase zu erzielen. H_2O, HDO und D_2O bilden eine lückenlose Mischkristallreihe[1]). Aus dem Schmelzdiagramm des Zweistoffsystems H_2O-D_2O wäre nach Seltz[2]) zu erwarten, daß eine etwa 40 molprozentige D_2O[3]) Mischung die günstigste Bedingung für eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation bietet. Der Abstand zwischen den Liquidus- und Soliduskurven sollte hierfür etwa ein halbes Molprozent betragen. Wie La Mer und Baker[1]) bemerkten, kann diese theoretisch berechnete Anreicherung des schweren Wassers in der Solidusphase wegen irreversibler Kristallisation in der Praxis schwer realisiert werden.

La Mer, Eichelberger und Urey[4]) haben eine solche Lösung untersucht. Sie ließen 1/3 einer 41,5 molprozentigen D_2O-Lösung ($d_{25}^{25} = 1{,}04456$) unter dreistündigem Rühren langsam auskristallisieren, konnten aber keinen Dichteunterschied von 0,02‰ = etwa 200 γ zwischen Eis und Lösung nachweisen. Die Autoren haben auch keine größere Senkung der Temperatur während der Kristal-

1) V. K. La Mer und W. N. Baker, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2642. Diese fanden, daß der Gefrierpunkt von H_2O-D_2O-Gemischen nicht dem Molenbruch proportional ansteigt, sondern eine nach oben gekrümmte Linie bildet. Er beträgt $t = 4{,}213\,N - 0{,}411\,N^2$, wo N der Molenbruch von D_2O ist. M. Deželić (Z. anorg. allg. Chem. 225 [1935] 173) findet im Widerspruch zu obigen Autoren eine gradlinige Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Molenbruch. Doch machen diese Messungen, über deren Ausführung keine Einzelheiten angegeben sind und die auch nicht zahlenmäßig, sondern nur durch eine recht grob gezeichnete Kurve wiedergegeben werden, nicht den Eindruck, als ob sie eben so genau wären wie die der amerikanischen Forscher.

2) H. Seltz, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 307. Siehe auch 8).

3) Es ist üblich, vom D_2O-Gehalt des Wassers zu sprechen, obwohl bei kleinen Konzentrationen von D das Wasser praktisch nur HDO enthält. So läßt sich aus der Gleichgewichtskonstante $(HDO)^2/(H_2O)(D_2O) = 3{,}26$ bei 25° (B. Topley und H. Eyring, J. Chem. Physics 2 [1934] 217) berechnen, daß in gewöhnlichem Wasser neben 347 Mol HDO/10^6 Mol (H_2O, HDO, D_2O) nur 0,037 Mol D_2O/10^6 Mol (H_2O, HDO, D_2O) vorhanden ist.

4) V. K. La Mer, W. C. Eichelberger und H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 248.

lisation als 0,002° (Versuchsfehler) beobachtet. Durch verlangsamte Kristallisation von 90%igem D_2O konnten Taylor und Selwood [5]) keine Anreicherung erzielen. Zum gleichen negativen Ergebnis kam Bruni [6]). Er ging von gewöhnlichem Wasser aus, engte dieses durch 9 aufeinanderfolgende fraktionierte Kristallisationen auf 1/14300 ein und stellte fest, daß die hierbei erzielte Anreicherung sicher weniger als 1:10 000, wahrscheinlich weniger als 1:100 000 beträgt. Bezieht man, wie Gilfillan vorschlägt, diese Zahlen auf die Dichte, so heißt das, daß kein Dichteunterschied von 100 bzw. 10 γ zwischen Kristall- und Flüssigkeitsphase gefunden wurde. Durch weitere Verfeinerung der Dichtebestimmung kommt Gilfillan [7]) zu einem positiven Ergebnis. Er findet beim Einengen von destilliertem Wasser auf die Hälfte durch zweistündiges Rühren eine Dichtezunahme von 0,1 γ. Anderseits haben Eucken und Schäfer [8]) eine Senkung der Temperatur von 0,018° während der Kristallisation einer 37,9 gewichtsprozentigen D_2O-Lösung beobachtet. Wenn man aber ohne jede Korrektur eine Gerade durch die von ihnen beobachteten Schmelztemperaturen im Haltegebiet legt, so erhält man nur eine Temperatursenkung von etwa 0,01°. Während der von Eucken und Schäfer angegebene Wert (0,018°) dem theoretischen (0,019° nach ihnen) nahekommt, beträgt der aus ihren Beobachtungen abgeleitete Wert nur 50% der Theorie. Aber auch dieser geschätzte Wert steht immer noch im Widerspruch mit den schon oben erwähnten Ergebnissen von La Mer, Eichelberger und Urey; denn diese Autoren können beim Auskristallisieren von 1/3 einer ähnlichen D_2O-Lösung noch nicht einmal eine Erniedrigung von 0,002° (Versuchsfehler) feststellen. Nach beendeter Kristallisation beträgt also nach diesen Autoren die Temperatursenkung $< 0{,}006°$, d. h. weniger als 30% der Theorie.

Das gewöhnliche Wasser enthält 18,3 γ HDO und 220 γ H_2O^{18}. Läßt man einen Teil des Wassers auskristallisieren, so kann man nach Seltz unter Benutzung des Wertes für die Schmelzwärme von HDO gleich 1493 cal [9]) die Anreicherung von HDO in der Kristall-

5) H. S. Taylor und P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 998.
6) G. Bruni, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2013.
7) E. S. Gilfillan jr., J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2201. Wie Gilfillan aus dem Versuch von 4) eine theoretische Dichtezunahme von 0,22 γ berechnen will, ist nicht ersichtlich. Denn in 4) ist nur eine Anreicherungsgrenze festgestellt, die nicht erreicht werden kann. Damit fallen auch die aus dieser Berechnung auf den Schmelzpunkt von H_2O^{18} gezogenen Schlüsse in sich zusammen, worauf in Kap. 5 näher eingegangen worden ist.
8) A. Eucken und K. Schäfer, Nachr.Ges.Wiss. Göttingen, Chemie 1 (1935) 109.
9) L. Jacobs, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 813.

phase zu 0,39 γ berechnen. Gleichzeitig muß auch eine Anreicherung an H_2O^{18} erfolgen. Unter Benutzung des Wertes für die Schmelzwärme von H_2O^{18} gleich 1441 cal[10]) und des Wertes $+0{,}3^0$ für seinen Schmelzpunkt (Kap. 5) kann man diese Anreicherung zu 0,6 γ berechnen.

Anders waren die Versuchsbedingungen, durch die ich eine Anreicherung der schwereren Wasserisotopen in gewöhnlichem Wasser zu erzielen suchte. Ich nahm an, daß die oben angeführten negativen Ergebnisse bzw. die sehr kleine Anreicherung möglicherweise auch daher rühren könnten, daß die primäre Kristallisationsanreicherung durch Austauschreaktion zwischen flüssiger und fester Phase sofort wieder rückgängig gemacht würde. Ich entfernte daher das durch die Abscheidung von HDO und H_2O^{18} verarmte Wasser sehr schnell vom auskristallisierten und ersetzte es durch neues normales Wasser. Ich ließ also das Wasser zu diesem Zwecke an dem ausfrierenden Eis mit sehr großer Geschwindigkeit vorbeiströmen.

Die Versuchsanordnung war folgende. In einem Eimer von etwa 35 l Inhalt war zentral ein unten verschlossenes Kupferrohr von 20 mm lichter Weite befestigt, das durch einen Motor in schnelle Drehung versetzt werden konnte. Das untere, etwa 15 cm lange Rohrstück war umgebogen und bildete einen Winkel von ca. 45^0 mit der Achse. Der Eimer wurde mit Wasserleitungswasser gefüllt, dessen Temperatur durch Eiszugabe nahe bei 0^0 gehalten wurde. Das achsiale Rohr war mit Alkohol gefüllt und wurde mit festem Kohlendioxyd gekühlt, so daß sich im Laufe des Versuches an der Außenseite des Rohres eine etwa 2 cm dicke Eisschicht ansetzte. Während des Versuches strömte dauernd Leitungswasser von oben in den Eimer ein und die entsprechende Wassermenge wurde unten abgelassen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Eisschicht von den untersten 10 cm des Kupferrohres abgelöst und aufgetaut. Das Wasser wurde mit Permanganat destilliert. Die Dichte des Destillats wurde nach der Schwimmer-Methode[11]) gemessen, wobei die in der soeben angeführten Veröffentlichung näher angegebenen Vorsichtsmaßnahmen beachtet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Dichten zeigen Schwankungen von $+0{,}2$ γ. Diese liegen innerhalb der Versuchsfehler, die etwas kleiner als in der soeben angeführten Untersuchung waren, also auf etwa $\pm 0{,}3$ γ geschätzt wurden.

10) Da der Verdampfungswärmeunterschied zwischen H_2O und H_2O^{18} nur 10 % so groß wie der zwischen H_2O und HDO ist, so könnte das Verhältnis für die Schmelzwärme auch so groß sein.

11) E. H. Riesenfeld und M. Tobiank, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1962.

Tabelle 10.

Versuch Nr.	Ausgangsmenge cm^3 Wasser	Produkt cm^3 Wasser	Eingengung auf	Zeitdauer min.	Röhrgeschwindigkeit Umdrehungen/min.	Dichteänderung des Eises γ
1	84 000	110	1/764	9	210	— 0,1
2	88 000	90	1/978	20	130	+ 0,1
3	113 000	160	1/706	20	210	0
4	117 000	150	1/780	20	210	— 0,2
5	180 000	130	1/1385	70	160	— 0,2

Es wurde also wider Erwarten keine Anreicherung von HDO und H_2O^{18} in der Kristallphase gefunden. Die Anreicherung betrug also weniger als 20% des theoretischen Wertes 1,0 γ. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von La Mer, Eichelberger, Urey, Taylor, Selwood und Bruni, widerspricht aber denen von Gilfillan, Eucken und Schäfer. Zur Aufklärung dieser Diskrepenz sind weitere Versuche erforderlich.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß keine meßbare Anreicherung von HDO und H_2O^{18} in der Kristallphase festgestellt werden konnte. Dies liegt unzweifelhaft daran, daß die Austauschreaktion so schnell erfolgt, daß dieselbe selbst durch eine Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 m/sec, mit der bei den am schnellsten gerührten Versuchen das Wasser am Eis vorüberströmte, nicht merklich unterbunden wird.

7. Über den Gehalt an HDO und H_2O^{18} in Regen und Schnee.

Das Regenwasser, Grundwasser und das Wasser in Flüssen und Seen hat man fast immer als normales Wasser angenommen. Es enthält 0,035% HDO, einem Dichteunterschied von 18,3 γ [1]) und 0,2% H_2O^{18}, einem Dichteunterschied von 220 γ [2]) entsprechend. Das Ozeanwasser ist durchschnittlich 1,5 γ [3]) schwerer als diese Wässer. Dieser Unterschied verteilt sich auf HDO und H_2O^{18}, wie etwa Spalten 2 und 3 der Tabelle 12 andeuten. Also ist der Gehalt an HDO in Ozeanwasser gleich 0,036%, einem Dichteunterschied von 18,9 γ entsprechend. Da das Ozeanwasser bei weitem die Hauptmenge des gesamten Wassers auf der Erde darstellt und der größte Teil der Feuchtigkeit in der Atmosphäre aus dem Ozean aufsteigt, ist es richtiger, das Ozeanwasser als das Standardwasser zu betrachten, wenn man über die Zusammensetzung von Regen und Schnee spricht.

Während Unterschiede in der Zusammensetzung von Grund-, Quell- und Flußwasser [3a]) bisher nicht beobachtet sind, fanden Harada und Titani [4]), daß der Regen am Anfange schwerer, aber am Ende leichter als das Leitungswasser ist. Aus einem Versuch über die ganze Dauer eines einmaligen Regens kann man die mittlere Dichte des Regenwassers in Vergleich zu Leitungswasser auf $-0{,}7$ γ berechnen. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob man aus den Ergebnissen von Harada und Titani mit Sicherheit auf einen Unterschied zwischen Regen- und Landwasser schließen kann. Da diese Beobachtung von Harada und Titani noch nicht bestätigt ist und ein exakter Wert für mittlere Dichte des Regenwassers nur aus sehr vielen Einzelbeobachtungen erschlossen werden kann, so ist es richtiger, vorerst die Dichte von Land- und Regenwasser gleichzusetzen und sich auf die Aussage zu beschränken, daß wie das

1) H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 483; A. J. Edwards, R. P. Bell und J. H. Wolfenden, Nature 135 (1935) 793; L. Tronstad, J. Nordhagen und J. Brun, Nature 136 (1935) 515.

2) Siehe Kap. 5.

3) H. E. Wirth, T. G. Thompson und C. L. Utterback, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 400. Daselbst sind andere Arbeiten zitiert. Außerdem H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc London (1934) 1948; (a) S. 1214.

4) M. Harada und T. Titani, Bul. Chem. Soc. Japan 10 (1935) 206, 263. Add: W. A. Alexander und L. A. Munro, Canad. J. Res. 14 (1936) 47.

Landwasser so auch das Regenwasser um — 1,5 γ leichter als das Ozeanwasser ist.

Das Schneewasser wurde von denselben Autoren untersucht. Sie berichten, das Schneewasser sei durchschnittlich um — 2 γ leichter als das Leitungswasser. „Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Ergebnis", so schreiben die Autoren, „kann man vielleicht darin finden, daß die Feuchtigkeit in der Atmosphäre sich unter der Wirkung der Gravitationskraft von unten nach oben verteilt und atmosphärischer Wasserdampf mit zunehmender Höhe spezifisch leichter wird." Da Schneewolken sich meist in höheren Schichten der Atmosphäre befinden als Regenwolken, so muß, wenn eine solche Schichtung in der Atmosphäre stattfindet, Schneewasser leichter als Regenwasser sein. Diese Erklärung ist indessen falsch, denn die Verteilung des Dampfes von H_2O, HDO und H_2O^{18} in der Atmosphäre wird durch Turbulenz und Zirkulation in den Schichten, in denen die Wolkenbildung erfolgt, völlig ausgeglichen. Wirth, Thompson und Utterback [3]) zeigen, daß das Ozeanwasser am gleichen Orte von der Oberfläche bis 2 km Tiefe innerhalb $\pm$ 0,2 γ die gleiche Dichte hat. Dieser Befund beweist, daß selbst in dem verhältnismäßig ruhigen Ozean die Gravitationskraft infolge der Meeresströmungen keine Konzentrationsschichtung von unten nach oben bewirkt.

Es wurden einige Proben von Schnee in Europa im Winter 1935 untersucht. Drei Proben wurden auf einer Marmorbank im Park von Sanssouci, Potsdam, und eine weitere wurde im Observatriumpark in Uppsala gesammelt. Die Sammlungszeit war nicht lange nach dem Schneefall. Das gereinigte Schneewasser wurde nach der Schwimmermethode [5]) mit Berliner Leitungswasser verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt, aus der man sieht, daß das Wasser aus Schnee durchschnittlich um — 2,7 γ leichter als das Leitungswasser und um — 4,2 γ leichter

Tabelle 11.

Der Gehalt an HDO und H_2O^{18} in Schnee.

Probe Nr.	Ort	Datum des Schneefalls Dez. 1935	Schneeschicht cm	Dichteänderung γ gegenüber	
				Leitungswasser	Ozeanwasser
1	Berlin	16	1	— 2,2	— 3,7
2	„	17—18	7	— 2,7	— 4,2
3	„	19—20, 22	7	— 2,5	— 4,0
4	Uppsala	18	10	— 3,2	— 4,7

5) E. H. Riesenfeld und M. Tobiank, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1962.

als das Ozeanwasser ist, das den normalen Gehalt an HDO und H_2O^{18} auf der Erde darstellt.

Man kann diese Erscheinung mit dem Dampfdruckverhältnis von HDO bzw. H_2O^{18} zu H_2O erklären. Die Dampfdruckverhältnisse p_{HDO}/p_{H_2O} und $p_{H_2O^{18}}/p_{H_2O}$ nehmen logarithmisch mit abnehmender Temperatur nach den folgenden Gleichungen (Kapitel 5) ab:

$$\frac{p_{HDO}}{p_{H_2O}} = 1{,}16\, e^{-\frac{130}{RT}} \quad \text{und} \quad \frac{p_{H_2O^{18}}}{p_{H_2O}} = 1{,}013\, e^{-\frac{13}{RT}}.$$

Tabelle 12.
Der Gehalt an HDO und H_2O^{18} in Schnee und Regen im Vergleich mit dem nach dem Dampfdruck berechneten Wert.

Temperatur °C der Verdampfung	Dichteänderung des Dampfes γ ber. HDO	ber. H_2O^{18}	gef. durchschnittlich
— 10	— 1,8	— 2,6	
0	— 1,6	— 2,4	— 4,2 Schnee
10	— 1,5	— 2,2	
20	— 1,3	— 2,1	(— 1,5) Regen
30	— 1,2	— 1,9	
40	— 1,1	— 1,8	

In Tabelle 12 geben die zweite und dritte Spalte die aus diesen Gleichungen berechnete theoretische Dichteänderung des aus dem Ozean aufsteigenden Dampfes für verschiedene Temperaturen an. Die vierte Spalte zeigt die durchschnittlichen Werte für Schnee und Regen. Diese Werte sind bereits auf Ozeanwasser als Standard korrigiert. Die beobachtete Verarmung von HDO und H_2O^{18} in Schneewasser — 4,2 γ stimmt mit der theoretisch berechneten — 4,0 γ bei 0° innerhalb der Versuchsfehler überein. Infolge des Austausches der Isotopen ist es möglich, daß bei zahlreicheren und genaueren Messungen ein Mittelwert gefunden wird, der beträchtlich unter dem berechneten liegt. Nimmt man aber an, daß die Wolken des untersuchten Schnees durch Verdunstung von Landwasser entstanden sind, so liegt der gefundene Wert — 2,7 γ im Vergleich mit Landwasser beträchtlich unter dem theoretischen (auch — 4,0 γ), was aber durch isotopen Austausch leicht zu erklären wäre.

Ferner ist nach dieser Berechnung zu erwarten, daß auch das Regenwasser leichter als Landwasser ist. Der Dichteunterschied zwischen beiden sollte etwa 1 γ betragen. Da die Dichte des Regens im Anfang und Ende verschieden ist, so müßten, um diesen Dichteunterschied zu erweisen, Beobachtungen über einen längeren Zeitraum angestellt werden.

8. Über die Verteilung der schwereren Wasserisotopen auf der Erde.

In Untersuchungen der isotopen Zusammensetzung des Wassers gebraucht man üblicherweise das Landwasser als Standard. Die umfangreichen Messungen von Emeléus, James, King, Pearson, Purcell und Briscoe [1]) zeigten, daß das Wasser in Pflanzen durchschnittlich um 1,7 γ und das Wasser im tierischen Organismus um 1,2 γ schwerer als Landwasser ist. Das Ozeanwasser wurde von Wirth, Thompson und Utterback [2]) und anderen Autoren gemessen. Es ist durchschnittlich um 1,5 γ schwerer als Landwasser. Das Wasser von Mineralien wurde von Briscoe und Mitarbeitern und Riesenfeld und Tobiank [3]) untersucht. Es ist durchschnittlich um 2,4 γ schwerer als Landwasser. Harada und Titani [4]) fanden das Schneewasser durchschnittlich um 1,8 γ leichter als Landwasser; ich fand es durchschnittlich um 2,7 γ leichter (Kap. 7). Also ist es im Mittelwert um 2,3 γ leichter. Das Regenwasser ist hypothetisch um 1 γ leichter als Landwasser (Kap. 7). Zusammenfassend ergibt sich die Hauptverteilung der schwereren Wasserisotopen in Tabelle 13, in der die Dichte des Wassers aus verschiedenem Vorkommen einmal mit Landwasser und ein andermal mit Ozeanwasser als Standard verglichen wird.

Tabelle 13.

Verteilung von HDO und H_2O^{18} auf der Erde.

Vorkommen des Wassers	Dichteunterschied γ mit Landwasser als Standard	mit Ozeanwasser als Standard
Schnee	— 2,3	— 3,8
Regen	(— 1)	(— 2,5)
Landwasser	0	— 1,5
Tiere	+ 1,2	— 0,3
Ozean	+ 1,5	0
Pflanzen	+ 1,7	+ 0,2
Mineralien	+ 2,4	+ 0,9

1) H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. London (1934) 1207, 1948.

2) H. E. Wirth, T. G. Thompson und C. L. Utterback, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 400.

3) E. H. Riesenfeld und M. Tobiank, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1962.

4) M. Harada und T. Titani, Bul. Chem. Soc. Japan 10 (1935) 206, 263.

Diese Verteilung kann man in erster Linie aus den verschiedenen Dampfdrucken der Wasserisotopen erklären. Für den Dichteunterschied zwischen Landwasser und leichtem Wasser H_2O^{16} kann man unter Vernachlässigung der anderen Wasserisotopen, deren Konzentration sehr klein ist, HDO und H_2O^{18} verantwortlich machen, und zwar verteilt sich der Dichteunterschied zwischen HDO und H_2O^{18} im Verhältnis von 18,3:220. Das in höherer Konzentration vorhandene H_2O^{18} hat aber einen entsprechend kleineren Dampfdruckunterschied gegen H_2O als HDO, so daß der höhere Gehalt an H_2O^{18} durch den kleineren Dampfdruckunterschied gerade kompensiert wird. So kommt es, daß die Verarmung von HDO und H_2O^{18} oder die Anreicherung derselben im Rückstand von derselben Größenordnung ist. Vergleiche Tabelle 8 von Kap. 5 und auch Tabelle 12 von Kap. 7.

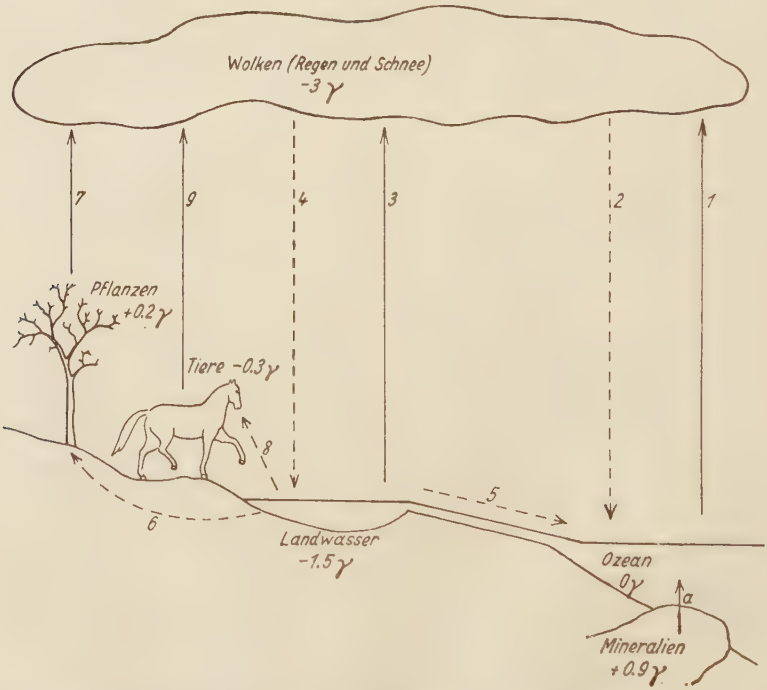

Fig. 10. Kreislauf des Wassers auf der Erde.
——→ Transport des Wasserdampfes mit Verarmung von HDO und H_2O^{18}. Die Gegenrichtung bedeutet eine Anreicherung von HDO u. H_2O^{18} im Rückstand.
·····→ Transport des flüssigen Wassers ohne Änderung in Gehalt an HDO und H_2O^{18}.

Die Verteilung der schwereren Wasserisotopen auf der Erde ersieht man aus Fig. 10, in der ein voller Pfeil den Transport des Wasserdampfes mit Verarmung von HDO und H_2O^{18} bedeutet. Die Gegenrichtung bedeutet eine Anreicherung von HDO und H_2O^{18} im Rückstand. Ein gestrichelter Pfeil bedeutet den Transport des flüssigen Wassers ohne jede Änderung im Gehalt an schwereren Wasserisotopen. Die Figur ist wohl ohne weiteres verständlich. Den Hauptkreislauf des Wassers stellen die Pfeile 1, 4 und 5 dar. Obwohl Pfeil 2 den Effekt von Pfeil 1 vermindert und auch die Pfeile 3 und 4 gegeneinander wirken, so daß man im ersten Augenblick an einen Ausgleich der schwereren Wasserisotopen im Land- und Ozeanwasser denken könnte, so beweist doch Pfeil 5, der wegen der im allgemeinen höheren Lage des Landes gegenüber dem Ozean keinen entgegengesetzt gerichteten Pfeil hat, daß der oben behauptete Hauptkreislauf tatsächlich vorhanden ist und daher das Landwasser leichter als das Ozeanwasser wird.

Die Größe der Verarmung von schwereren Wasserisotopen in Regen und Schnee ist schon in Kap. 7 erörtert worden. Der atmosphärische Dampf, der aus dem Ozean und dem Landwasser aufsteigt, ist wegen des kleineren Dampfdrucks von HDO und H_2O^{18} gegenüber dem von H_2O immer leichter als Ozeanwasser und Landwasser. Durch die verschiedenen Dampfdrucke der Wasserisotopen kann die gefundene Verarmung von HDO und H_2O^{18} in Schnee quantitativ erklärt werden.

Daß das Kristallwasser in Mineralien schwerer als das Ozeanwasser ist, dessen Gehalt an schwereren Wasserisotopen sich im Laufe der Erdgeschichte kaum verändert hat, kommt daher, daß diese Mineralien aus übersättigter Lösung, deren Gehalt an schwereren Wasserisotopen durch Verdampfung angereichert war, auskristallisierten. Die kleinere Löslichkeit von Salzen in schwereren Wasserisotopen spielt demgegenüber keine wesentliche Rolle [3]).

Das Wasser von Pflanzen und Tieren ist 1,7 γ bzw. 1,2 γ schwerer als Landwasser, das die meisten Pflanzen und Tiere unmittelbar aufnehmen. Dies kommt auch daher, daß die schwereren Wasserisotopen in Pflanzen und Tieren durch Verdampfung angereichert sind (Pfeile 7 und 9). Daß eine höhere Anreicherung in Pflanzen als in Tieren stattfindet, kann man dadurch erklären, daß erstens die Pflanzen kälter als die Tiere sind (kleinere Dampfdruckverhältnisse p_{HDO}/p_{H_2O} und $p_{H_2O^{18}}/p_{H_2O}$ bei niedrigerer Temperatur, siehe Kap. 5), und daß zweitens die Pflanzen verhältnismäßig größere Oberflächen zur Verdampfung als die Tiere haben. Daß die Pflanzen prozentual mehr als zehnmal soviel Wasser als Tiere verdampfen, geht aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:

	Mittleres Gewicht	H_2O-% ihres Gewichtes	Wasser-gehalt	Mittlere Verdampfung pro Tag	
				absolute Menge	% des Wasser-gehaltes
Mensch von 32 Jahren[5])	64 kg	etwa 65	42 kg	0,96 kg	2,3
Helianthus annuus (Sonnenblume) ausgewachs. Staude[6])	1,34 kg	etwa 80	1,07 kg	0,56 kg	52

Der von Eucken und Schäfer[7]) gefundene Dichtezuwachs (durchschnittlich + 1,7 γ) des Wassers von Gletschern bzw. das Ergebnis von Baroni und Fink[8]) über Gletscher usw. (durchschnittlich + 1,4 γ) läßt sich in gleicher Weise durch das Dampfdruckverhältnis der Wasserisotopen erklären.

5) W. Nagel, Handbuch der Physiologie des Menschen, Braunschweig 1909, Bd. 1 S. 354 f.

6) F. A. F. C. Went, Lehrbuch der allgem. Botanik, Jena 1933, S. 211.

7) A. Eucken und K. Schäfer, Nachr.Ges.Wiss. Göttingen, Chemie 1 (1935) 109.

8) E. Baroni und A. Fink, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, II b, Chemie, 144 (1935) 76, 705.

9. Tabelle der physikalischen Konstanten von leichtem und schwerem Wasser.

Tabelle 14.

Eigenschaft	$H_2^1O^{16}$	D_2O^{16}	Literatur
Molekulargewicht g/Mol	18,016	20,027	
Dichte $\frac{20}{4}$ g/cm³	0,9980	1,1051	1 bis 6, Kap. 3
Schmelzpunkt °C	— 0,0014	3,80	1, 2, 7, Kap. 3
Temperatur des Dichtemaximums °C	3,98	11,6	1, Kap. 3
Siedepunkt °C	99,99945	101,42	1, Kap. 3
Kritische Temperatur °C . . .	374,2	371,5	Kap. 2
Kritische Dichte g/cm³	0,325	0,363	Kap. 2
Kritischer Druck Atm.	218,53	218,6	Kap. 2
Schmelzwärme cal/Mol	1435	1523	7 bis 10
Verdampfungswärme beim Siedepunkt cal/Mol	9719	9919	1, 9, Kap. 4
Sublimationswärme beim Tripelpunkt cal/Mol	12170	12631	9
Spezifische Wärme bei 15° cal/g	0,99999	1,03	9, 11
Dampfdruck bei 20° mm . . .	17,535	15,2	1, 9, Kap. 4
Viskosität bei 20° mp	10,09	12,6	12, 13, 2, 14, 15, 16
Oberflächenspannung bei 20° dyn/cm	72,75	72,7	12, 17, 18
Dielektrizitätskonstante bei 20° .	80	79	19
Brechungsindex $\overset{20}{D}$	1,33300	1,32844	12, 20, 21, 2
Magnetische Suszeptibilität bei 20°	$7{,}20 \cdot 10^{-7}$	$6{,}41 \cdot 10^{-7}$	12, 22, 23, 24
Gefrierpunktserniedrig. °C/Mol .	1,859	2,050	9
Osmotischer Koeffizient 1 M in Dioxan bei 15°	0,75	0,73	25
Äquivalentleitfähigkeit d. Kations bei 18°	315	214	26, 14
Löslichkeit von NaCl bei 25° g/l g Lösung	0,359	0,300	27
Umwandlungspunkt von Na_2SO_4-Dekahydrat	32,383	34,48	28
Gitterkonstante der festen Phase in Å a bei 0°	4,5135	4,5165	
bei 3,8°		4,5175	
c bei 0°	7,3521	7,3537	
bei 3,8°		7,3552	29, 30

1) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3057.
2) H. S. Taylor und P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 998.
3) G. N. Lewis, Madrider Vortrag, gen. 10 (1934).
4) P. W. Selwood, H. S. Taylor, J. A. Hipple jr. und W. Bleakney, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 642.

Der große relative Massenunterschied von H^1 und D verursacht deutliche meßbare Unterschiede in den Eigenschaften dieser Isotopen bzw. der diese Isotopen enthaltenden Verbindungen. Die bisher vorliegenden Messungen sind besonders umfangreich im Gebiete von leichtem und schwerem Wasser. Da das gewöhnliche Wasser nur 0,035% HDO, 0,2% H_2O^{18} und 0,04% H_2O^{17} enthält, so kann man den gemessenen Wert für gewöhnliches Wasser nach diesen Verunreinigungen korrigieren, um den Wert für reines $H_2^1O^{16}$ zu ermitteln, und in dem Falle, wo keine besondere Genauigkeit angegeben werden sollte, den gemessenen Wert für gewöhnliches Wasser annähernd auch für leichtes Wasser benutzen.

Tabelle 14 zeigt die bisher bekannten physikalischen Eigenschaften von leichtem und schwerem Wasser. Die Eigenschaften von schwerem Wasser besitzen fast immer höhere Werte als die von leichtem Wasser. Der kritische Druck und die Oberflächenspannung von leichtem und schwerem Wasser sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Die einzige bisher gemessene Eigenschaft, die einen niedrigeren Wert für schweres Wasser hat, ist die kritische

5) L. Tronstad, J. Nordhagen und J. Brun, Nature 136 (1935) 515.
6) G. Ogden, Nature 136 (1935) 912.
7) V. K. La Mer und W. N. Baker, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2641.
8) L. Jacobs, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 813.
9) E. Bartholomé und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 167.
10) P. W. Bridgman, J. Chem. Physics 3 (1935) 597.
11) R. S. Brown, W. H. Barnes und O. Maass, Canad. J. Res. 12 (1935) 699.
12) P. W. Selwood und A. A. Frost, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 4335.
13) G. N. Lewis und R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 4730.
14) W. N. Baker und V. K. La Mer, J. Chem. Physics 3 (1935) 406.
15) G. Jones und H. J. Fornwalt, J. Chem. Physics 4 (1936) 30.
16) W. N. Baker, J. Chem. Physics 4 (1936) 294.
17) H. Lachs und I. Minkow, Nature 136 (1935) 186.
18) H. Flood und L. Tronstad, Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 347.
19) G. N. Lewis, A. R. Olson und W. Maroney, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 4731.
20) G. N. Lewis und D. B. Luton jr., J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 5061.
21) D. B. Luton jr., Physic. Rev. 45 (1934) 161.
22) B. Cabrera und H. Fahlenbrach, Naturw. 22 (1934) 417.
23) F. E. Hoare, Nature 137 (1936) 497.
24) V. C. G. Trew und J. F. Spencer, Nature 137 (1936) 706, 998.
25) R. P. Bell und T. H. Wolfenden, J. Chem. Soc. London (1935) 822.
26) G. N. Lewis und T. C. Doddy, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3504.
27) H. S. Taylor, E. R. Caley und H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 4334.
28) H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2643.
29) R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc. 30 (1934) 225.
30) H. D. Megaw, Nature 134 (1934) 900.

Temperatur (Kap. 2). Diese Erscheinung beherrscht auch andere D-enthaltende Verbindungen [31]).

Außer diesen in Tabelle 14 angegebenen Eigenschaften wurde das Phasendiagramm des schweren Wassers von Tammann [32]) und Bridgman [10]) gemessen. Dementsprechend sind beim schweren Wasser wie beim leichten Wasser 6 Eisarten bekannt.

Um sich einen Begriff von dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Wasserisotopen zu machen, sind für die 9 Wasserarten, die aus den Isotopen H^1, D, O^{16}, O^{17} und O^{18} bestehen, die Siedepunkte berechnet. Dies ist freilich bisher nur unter der vereinfachenden Annahme möglich, daß der Siedepunkt der O^{17} enthaltenden Wasserarten in der Mitte zwischen den Siedepunkten der O^{16} und O^{18} enthaltenden Wasserarten liegt. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

Siedepunkte der Wasserisotopen.

Wasserisotop mit O^{16}	Siedepunkt °C	Wasserisotop mit O^{17}	Siedepunkt °C	Wasserisotop mit O^{18}	Siedepunkt °C
$H^1_2O^{16}$	$99{,}9994_5$	$H^1_2O^{17}$	$100{,}0_7$	$H^1_2O^{18}$	$100{,}1_3$
H^1DO^{16}	$100{,}7_6$	H^1DO^{17}	$100{,}8_3$	H^1DO^{18}	$100{,}8_9$
D_2O^{16}	101,42	D_2O^{17}	$101{,}4_9$	D_2O^{18}	$101{,}5_5$

31) H. Kopper, Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 469.
32) G. Tammann und G. Bandel, Z. anorg. allg. Chem. 221 (1935) 391.

Zusammenfassung.

1. Das gewöhnliche Wasser besteht aus 18 Wasserisotopen, von denen 9 in reiner Form dargestellt werden könnten, bisher aber nur 2 rein erhalten sind.

2. Es wurde die kritische Temperatur von H_2O und verschieden konzentriertem D_2O verglichen und für die kritische Temperatur t_k des Gemisches von n Molenbruch D_2O die Gleichung aufgestellt:

$$t_k = 374{,}2 - 2{,}7\ n.$$

Es wurden die folgenden kritischen Daten für D_2O gefunden:

$$t_k = 371{,}5^0\,C,\ p_k = 218{,}_6\ Atm.,\ d_k = 0{,}363\ cm^3.$$

3. Das Dichte-Temperatur-Diagramm von $H_2^1O^{16}$ und D_2O^{16} weist zwei Punkte auf, in denen die Dichte beider gleich sind. Der eine — gleiche Dichte des gesättigten Dampfes — liegt bei $42{,}_3^0$ und der andere — gleiche Dichte im flüssigen Zustand — bei $370{,}0^0$.

4. Es wurde der Dampfdruck von H_2O und D_2O von 20^0 bis 230^0 verglichen. Der Dampfdruckunterschied $p_{H_2O} - p_{D_2O}$ wächst zuerst mit ansteigender Temperatur, erreicht dann ein Maximum mit $82{,}_6$ mm bei 170^0, nimmt dann ab, geht durch einen Nullpunkt bei 225^0 und wird negativ. Es wurden Tabellen für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme von D_2O aufgestellt.

5. Es wurden die Dampfdrucke von HDO bei 100^0 und von H_2O^{18} zwischen 65^0 und 100^0 durch Messung der durch Verdampfung erzielten Anreicherung nach der Rayleighschen Formel bestimmt. Mit Hilfe der bekannten Daten bei niedrigeren Temperaturen wurden für HDO und H_2O^{18} empirische Gleichungen der Dampfdruckverhältnisse p_{HDO}/p_{H_2O} und $p_{H_2O^{18}}/p_{H_2O}$ aufgestellt. Der Siedepunkt und die Verdampfungswärme für HDO und H_2O^{18} wurden berechnet zu: $t_{sied.}^{HDO} = 100{,}7_6^0$, $t_{sied.}^{H_2O^{18}} = 100{,}1_3^0$ und $\lambda_{HDO} = \lambda_{H_2O} + 130$ cal/Mol., $\lambda_{H_2O^{18}} = \lambda_{H_2O} + 13$ cal/Mol.

6. Beim Ausfrieren von Eis aus schnell bewegtem Wasser wurde keine meßbare Anreicherung von HDO und H_2O^{18} in der Kristallphase beobachtet. Die Austauschreaktion erfolgt so schnell, daß sie selbst durch eine Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 m/sec, womit bei den am schnellsten gerührten Versuchen das Wasser am Eis vorüberströmte, nicht merklich unterbunden wird.

7. Es wurde gefunden, daß wie in Asien auch in Europa das Schneewasser an schwereren Wasserisotopen ärmer ist als Leitungswasser. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Verteilung der verschiedenen Wasserisotopen in der Natur im wesentlichen durch ihre Dampfdrucke bestimmt ist. Da sich das Dampfdruckverhältnis mit abnehmender Temperatur mehr von der Einheit entfernt, findet bei Verdampfung des Wassers bei tieferer Temperatur eine stärkere Trennung der Wasserisotopen als bei höherer Temperatur statt.

8. Auch die verschiedene Verteilung der Wasserisotopen auf der Erde — vor allem der Unterschied zwischen Land- und Ozeanwasser — ist durch die Verschiedenheit ihrer Dampfdrucke verursacht.

9. Es wurde eine Tabelle der physikalischen Konstanten von leichtem und schwerem Wasser und eine Tabelle der Siedepunkte der 9 Wasserisotopen aus H^1, D, O^{16}, O^{17} und O^{18} aufgestellt.

Die vorliegende Dissertation wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin angefertigt. Der Staatlichen Tsing-Hua-Universität zu Peiping, China, die in ihrem Bestreben zur Beförderung der wissenschaftlichen Forschung und durch ein Stipendium diese Arbeit ermöglichte, dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein, der die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte und mit Interesse dem Fortgang der Arbeit folgte, und Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich durch seinen Rat unterstützte, allen spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Von der vorstehenden Dissertation sind bereits die folgenden Teile in Zeitschriften erschienen:

Kap. 2 und 3 in der Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 408; **30** (1935) 61.
Kap. 4 und 5 in der Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 120; 127.
Kap. 6, 7 und 8 in der Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1302; 1305; 1308.

Lebenslauf.

Am 4. Juli 1908 wurde ich als erster Sohn des Lehrers Chi-Hsien Chang in Changshu, Provinz Kiangsu in China geboren. Nachdem ich im Jahre 1926 das Soochow-Gymnasium absolviert hatte, besuchte ich die Kwang-Hua-Universität zu Shanghai und erhielt im Sommer 1930 nach einem Studium von sieben Semestern in Chemie den Titel B.Sc. Nach einjähriger Lehrtätigkeit in der Hsiao-You-Mittelschule zu Changshu trat ich in die Graduate School der Staatlichen Tsing-Hua-Universität zu Peiping ein, wo ich weitere sechs Semester Chemie studierte und besonders über anorganische Chemie arbeitete. Im Sommer 1934 schickte mich die Universität nach meiner Abschlußprüfung zum weiteren Studium nach Berlin an die Friedrich-Wilhelms-Universität.